

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-192264  
 (43)Date of publication of application : 17.07.2001

(51)Int.Cl. C04B 35/46  
 H01B 3/12  
 H01G 4/12

(21)Application number : 2000-226862 (71)Applicant : TDK CORP  
 (22)Date of filing : 27.07.2000 (72)Inventor : SATO SHIGEKI  
 FUJIKAWA YOSHINORI  
 TERADA YOSHIHIRO

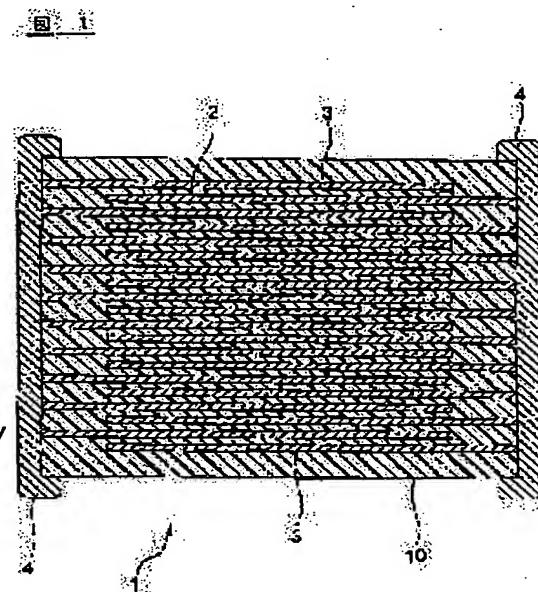
(30)Priority  
 Priority number : 11297269 Priority date : 19.10.1999 Priority country : JP

## (54) DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION AND ELECTRONIC PARTS

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dielectric porcelain composition which has a high dielectric constant, capacitance-temperature characteristics capable of meeting X8R characteristics ( $\Delta C \leq 15\%$  in the temperature range of  $-55$  to  $150^\circ C$ ) specified in EIA(Electronic Industries Association) standard and reduction resistance and also to provide electronic parts using the composition, such as multilayer ceramic capacitor.

SOLUTION: This composition at least comprises: a main component containing barium titanate; a first auxiliary component containing at least one compound selected from MgO, CaO, BaO, SrO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; a second auxiliary component consisting essentially of SiO<sub>2</sub>; a third auxiliary component containing at least one compound selected from V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>; a fourth auxiliary component containing an oxide(s) of Sc, Er, and/or the like; and a fifth auxiliary component containing CaZrO<sub>3</sub> (or CaO+ZrO<sub>2</sub>). An example of the electronic parts using the composition is a ceramic capacitor 1 which comprises a multilayer capacitor element 10 formed by alternately stacking up dielectric layers 2 and internal electrodes 3 and integrally uniting them.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3348081

[Date of registration] 06.09.2002  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3348081号

(P3348081)

(45)発行日 平成14年11月20日 (2002.11.20)

(24)登録日 平成14年9月6日 (2002.9.6)

(51)Int.Cl.  
C 04 B 35/46  
H 01 B 3/12  
H 01 G 4/12  
識別記号  
3 0 3  
3 5 8  
4 1 5

F 1  
C 04 B 35/46  
H 01 B 3/12  
H 01 G 4/12  
D  
3 0 3  
3 5 8  
4 1 5

請求項の数20(全24頁)

(21)出願番号 特願2000-226862(P2000-226862)  
(22)出願日 平成12年7月27日 (2000.7.27)  
(65)公開番号 特開2001-192264(P2001-192264A)  
(43)公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)  
審査請求日 平成12年7月27日 (2000.7.27)  
(31)優先権主張番号 特願平11-297269  
(32)優先日 平成11年10月19日 (1999.10.19)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(73)特許権者 000003067  
ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
(72)発明者 佐藤 茂樹  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
(72)発明者 藤川 佳則  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
(72)発明者 寺田 佳弘  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
(74)代理人 100097180  
弁理士 前田 均 (外1名)  
審査官 武重 竜男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 誘電体磁器組成物および電子部品

1  
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン酸バリウムを含む主成分と、  
MgO, CaO, BaO, SrO および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、  
酸化シリコンを主成分として含有する第2副成分と、  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> および WO<sub>3</sub> から選択される少なくとも1種を含む第3副成分と、  
R<sub>1</sub>の酸化物 (ただし、R<sub>1</sub>は Sc, Er, Tm, Yb および Lu から選択される少なくとも1種) を含む第4副成分と、  
CaZrO<sub>3</sub> または CaO + ZrO<sub>2</sub> を含む第5副成分とを少なくとも有する誘電体磁器組成物であって、  
チタン酸バリウムを含む主成分 100 モルに対する各副成分の比率が、  
第1副成分 : 0.1 ~ 3 モル、

2

第2副成分 : 2 ~ 10 モル、  
第3副成分 : 0.01 ~ 0.5 モル、  
第4副成分 : 0.5 ~ 7 モル (ただし、第4副成分のモル数は、R<sub>1</sub>単独での比率である)、  
第5副成分 : 0 < 第5副成分 ≤ 5 モル、  
である誘電体磁器組成物。

【請求項2】 チタン酸バリウムを含む主成分 100 モルに対する第4副成分および第5副成分のモル数 (ただし、第4副成分のモル数は、R<sub>1</sub>単独での比率である) を、それぞれ X 座標および Y 座標を表した場合に、第4副成分および第5副成分のモル数が、Y = 5, Y = 0, Y = (2/3)X - (7/3), X = 0, 5 および X = 5 の直線で囲まれる範囲内 (ただし、Y = 0 の境界線上は含まない) の関係にある請求項1記載の誘電体磁器組成物。

【請求項3】 チタン酸バリウムを含む主成分100モルに対する第4副成分および第5副成分のモル数(ただし、第4副成分のモル数は、R1単独での比率である)を、それぞれX座標およびY座標で表した場合に、第4副成分および第5副成分のモル数が、Y=5、Y=0、Y=(2/3)X-(7/3)、Y=-(1.5)X+9.5、X=1およびX=5の直線で囲まれる範囲内(ただし、Y=0の境界線上は含まない)の関係にある請求項1記載の誘電体磁器組成物。

【請求項4】 第6副成分として、R2の酸化物(ただし、R2はY、Dy、Ho、Tb、GdおよびEuから選択される少なくとも一種)をさらに有し、前記第6副成分の含有量が、チタン酸バリウムを含む主成分100モルに対し9モル以下(ただし、第6副成分のモル数は、R2単独での比率である)である請求項1～3の何れかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項5】 第4副成分および第6副成分の合計の含有量が、チタン酸バリウムを含む主成分100モルに対し13モル以下(ただし、第4副成分および第6副成分のモル数は、R1およびR2単独での比率である)である請求項4記載の誘電体磁器組成物。

【請求項6】 前記第2副成分が、SiO<sub>2</sub>、MO(ただし、Mは、Ba、Ca、SrおよびMgから選ばれる少なくとも1種の元素)、Li<sub>2</sub>OおよびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選ばれる少なくとも1種で表されることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項7】 第7副成分としてMnOをさらに有し、前記第7副成分の含有量が、チタン酸バリウムを含む主成分100モルに対し0.5モル以下である請求項1～6の何れかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項8】 チタン酸バリウムを含む主成分を有する誘電体磁器組成物であって、DSC(示差走査熱量測定)によって測定された単位時間当たりの熱流差(dq/dt)を、温度で微分した値をDDSCとしたとき、温度とDDSCとの関係を表すグラフにおいて、キュリー温度の両側に存在する一対のピーク間の温度差が4.1℃以上である請求項1～7の何れかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項9】 チタン酸バリウムを含む主成分を有する誘電体磁器組成物であって、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折において、2θ=44～46°の範囲内に、(002)結晶面のピークと(200)結晶面のピークとを含む擬立方晶ピークが観察され、

室温において、前記擬立方晶ピークの半値幅が0.3°以上であり、前記(002)結晶面のピークの強度をI(002)とし、前記(200)結晶面のピークの強度をI(200)としたとき、I(002)≥I(200)である請求項1記載の誘電体磁器組成物。

【請求項10】 チタン酸バリウムを含む主成分を有する誘電体磁器組成物であって、

Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折において、2θ=98～103°の範囲内に、(004)結晶面のピークと(400)結晶面のピークとを含む擬立方晶ピークが観察され、

120℃において、前記擬立方晶ピークの半値幅が0.4°以上である請求項1～7の何れかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項11】 チタン酸バリウムを含む主成分を有する誘電体磁器組成物であって、ラマン分光法により、試料温度を可変させて測定した場合に、試料温度130℃において、27.0cm<sup>-1</sup>におけるラマンピーク強度をI<sub>270</sub>、31.0cm<sup>-1</sup>におけるラマンピーク強度をI<sub>310</sub>としたとき、0.1≤(I<sub>310</sub> / I<sub>270</sub>)である請求項1～7の何れかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項12】 チタン酸バリウムを含む主成分を有する誘電体磁器組成物であって、ラマン分光法により、試料温度を可変させて測定した場合に、試料温度130℃において、53.5cm<sup>-1</sup>におけるラマンピークの半幅値が9.5cm<sup>-1</sup>以下である請求項1～7の何れかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項13】 誘電体層を有する電子部品であって、前記誘電体層が、チタン酸バリウムを含む主成分を有する誘電体磁器組成物で構成してあり、前記誘電体磁器組成物が、チタン酸バリウムを含む主成分と、

MgO、CaO、BaO、SrOおよびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、酸化シリコンを主成分として含有する第2副成分と、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>およびWO<sub>3</sub>から選択される少なくとも1種を含む第3副成分と、R1の酸化物(ただし、R1はSc、Er、Tm、YbおよびLuから選択される少なくとも1種)を含む第4副成分と、

CaZrO<sub>3</sub>またはCaO+ZrO<sub>2</sub>を含む第5副成分と少なくとも有し、チタン酸バリウムを含む主成分100モルに対する各副成分の比率が、第1副成分:0.1～3モル、第2副成分:2～10モル、第3副成分:0.01～0.5モル、第4副成分:0.5～7モル(ただし、第4副成分のモル数は、R1単独での比率である)、第5副成分:0<第5副成分≤5モル、である電子部品。

【請求項14】 誘電体層を有する電子部品であって、

前記誘電体層が、チタン酸バリウムを含む主成分を有する誘電体磁器組成物で構成してあり、前記誘電体磁器組成物が、D S C (示差走査熱量測定)によって測定された単位時間当たりの熱流差 ( $d q/d t$ ) を、温度で微分した値を D D S C としたとき、温度と D D S C との関係を表すグラフにおいて、キュリー温度の両側に存在する一対のピーク間の温度差が 4. 1 °C 以上である 請求項 1 3 に記載の電子部品。

【請求項 1 5】 誘電体層を有する電子部品であって、前記誘電体層が、チタン酸バリウムを含む主成分を有する誘電体磁器組成物で構成してあり、前記誘電体磁器組成物が、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折分析する場合に、 $2\theta = 44\sim46$ ° の範囲内に、(002) 結晶面のピークと (200) 結晶面のピークとを含む擬立方晶ピークが観察され、室温において、前記擬立方晶ピークの半値幅が 0. 3° 以上であり、前記 (002) 結晶面のピークの強度を I (002) とし、前記 (200) 結晶面のピークの強度を I (200) としたとき、 $I (002) \geq I (200)$  である 請求項 1 3 に記載の電子部品。

【請求項 1 6】 誘電体層を有する電子部品であって、前記誘電体層が、チタン酸バリウムを含む主成分を有する誘電体磁器組成物で構成してあり、前記誘電体磁器組成物が、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折において、 $2\theta = 98\sim103$ ° の範囲内に、(004) 結晶面のピークと (400) 結晶面のピークとを含む擬立方晶ピークが観察され、120 °Cにおいて、前記擬立方晶ピークの半値幅が 0. 4° 以上である 請求項 1 3 に記載の電子部品。

【請求項 1 7】 誘電体層を有する電子部品であって、前記誘電体層が、チタン酸バリウムを含む主成分を有する誘電体磁器組成物で構成してあり、前記誘電体磁器組成物が、ラマン分光法により、試料温度を可変させて測定した場合に、試料温度 130 °Cにおいて、 $270\text{ cm}^{-1}$  におけるラマンピーク強度を I<sub>270</sub> 、 $310\text{ cm}^{-1}$  におけるラマンピーク強度を I<sub>310</sub> としたとき、 $0. 1 \leq (I_{310} / I_{270})$  である 請求項 1 3 に記載の電子部品。

【請求項 1 8】 誘電体層を有する電子部品であって、前記誘電体層が、チタン酸バリウムを含む主成分を有する誘電体磁器組成物で構成してあり、

前記誘電体磁器組成物が、ラマン分光法により、試料温度を可変させて測定した場合に、試料温度 130 °Cにおいて、 $535\text{ cm}^{-1}$  におけるラマンピークの半幅値が  $95\text{ cm}^{-1}$  以下である 請求項 1 3 に記載の電子部品。

【請求項 1 9】 前記誘電体層と共に内部電極層とが交互に積層してあるコンデンサ素子本体を有する請求項 1 3～1 8 の何れかに記載の電子部品。

【請求項 2 0】 前記内部電極層に含まれる導電材が N

i または N<sub>i</sub> 合金である請求項 1 9 記載の電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐還元性を有する誘電体磁器組成物と、これを用いた積層セラミックコンデンサなどの電子部品とに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子部品としての積層セラミックコンデンサは、小型、大容量、高信頼性の電子部品として広く利用されており、1台の電子機器の中で使用される個数も多数にのぼる。近年、機器の小型・高性能化にともない、積層セラミックコンデンサに対する更なる小型化、大容量化、低価格化、高信頼性化への要求はますます厳しくなっている。

【0003】 積層セラミックコンデンサは、通常、内部電極層用のペーストと誘電体層用のペーストとをシート法や印刷法等により積層し、積層体中の内部電極層と誘電体層とを同時に焼成して製造される。

【0004】 内部電極層の導電材としては、一般に Pd や Pd 合金が用いられているが、Pd は高価であるため、比較的安価な Ni や Ni 合金等の卑金属が使用されるようになってきている。内部電極層の導電材として卑金属を用いる場合、大気中で焼成を行なうと内部電極層が酸化してしまうため、誘電体層と内部電極層との同時焼成を、還元性雰囲気中で行なう必要がある。しかし、還元性雰囲気中で焼成すると、誘電体層が還元され、比抵抗が低くなってしまう。このため、非還元性の誘電体材料が開発されている。

【0005】 しかし、非還元性の誘電体材料を用いた積層セラミックコンデンサは、電界の印加による I R (絶縁抵抗) の劣化が著しく、すなわち、I R 寿命が短く、信頼性が低いという問題がある。

【0006】 また、誘電体を直流電界にさらすと、比誘電率  $\epsilon_r$  が経時に低下するという問題が生じる。また、コンデンサには、直流電圧を重畠して使用する場合があり、一般に強誘電体を主成分とする誘電体を有するコンデンサに直流電圧を印加すると、容量値が低下するという問題もある (DCバイアス特性)。チップコンデンサを小型および大容量化するために誘電体層を薄くすると、直流電圧を印加したときの誘電体層にかかる電界が強くなるため、比誘電率  $\epsilon_r$  の経時変化、すなわち容量の経時変化が著しく大きくなってしまったり、DCバイアス特性が劣化してしまう。

【0007】 さらに、コンデンサには、温度特性が良好であることも要求され、特に、用途によっては、厳しい条件下で温度特性が平坦であることが求められる。近年、自動車のエンジンルーム内に搭載するエンジン電子制御ユニット (ECU) 、クランク角センサ、アンチロックブレーキシステム (ABS) モジュールなどの各種電子装置に積層セラミックコンデンサが使用されるよう

になってきている。これらの電子装置は、エンジン制御、駆動制御およびブレーキ制御を安定して行うためのものなので、回路の温度安定性が良好であることが要求される。

【0008】これらの電子装置が使用される環境は、寒冷地の冬季には-20℃程度以下まで温度が下がり、また、エンジン始動後には、夏季では+130℃程度以上まで温度が上ることが予想される。最近では電子装置とその制御対象機器とをつなぐワイヤーハーネスを削減する傾向にあり、電子装置が車外に設置されることもあるので、電子装置にとっての環境はますます厳しくなっている。したがって、これらの電子装置に用いられるコンデンサは、広い温度範囲において温度特性が平坦である必要がある。

【0009】温度特性に優れた温度補償用コンデンサ材料としては、(Sr, Ca)(Ti, Zr)O<sub>3</sub>系、Ca(Ti, Zr)O<sub>3</sub>系、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2TiO<sub>2</sub>系、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2TiO<sub>2</sub>系等が一般に知られているが、これらの組成物は比誘電率が非常に低い(一般には100以下)ので、容量の大きいコンデンサを作製することが実質的に不可能である。

【0010】誘電率が高く、平坦な容量温度特性を有する誘電体磁器組成物として、BaTiO<sub>3</sub>を主成分とし、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MgO-Y、希土類元素(Dy, Ho等)、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>などを添加した組成が知られている。これらBaTiO<sub>3</sub>を主成分とする誘電体磁器組成物の温度特性は、BaTiO<sub>3</sub>のキュリー温度が約130℃付近にあるため、それ以上の高温領域で容量温度特性のR特性( $\Delta C = \pm 1.5\%$ 以内)を満足することが非常に難しい。このため、BaTiO<sub>3</sub>系の高誘電率材料は、EIA規格のX7R特性(-55~125℃,  $\Delta C = \pm 1.5\%$ 以内)を満足することしかできなかった。X7R特性を満足するだけでは、上記した厳しい環境で使用される自動車の電子装置には対応できない。上記電子装置には、EIA規格のX8R特性(-55~150℃,  $\Delta C = \pm 1.5\%$ 以内)を満足する誘電体磁器組成物が必要とされる。

【0011】BaTiO<sub>3</sub>を主成分とする誘電体磁器組成物においてX8R特性を満足させるために、BaTiO<sub>3</sub>中のBaをBi, Pbなどで置換することにより、キュリー温度を高温側にシフトさせることが提案されている(特開平10-25157号公報、同9-40465号公報)。また、BaTiO<sub>3</sub>+CaZrO<sub>3</sub>+ZnO+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系の組成を選択することによりX8R特性を満足させることも提案されている(特開平4-295048号公報、同4-292458号公報、同4-292459号公報、同5-109319号公報、同6-243721号公報)。

【0012】しかし、これらのいずれの組成系において

も、蒸発飛散しやすいPb, Bi, Znを使用するため、空気中等の酸化性雰囲気での焼成が前提となる。このため、コンデンサの内部電極に安価なNi等の卑金属を使用することができず、Pd, Au, Ag等の高価な貴金属を使用しなければならないという問題がある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、比誘電率が高く、容量温度特性がEIA規格のX8R特性(-55~150℃,  $\Delta C = \pm 1.5\%$ 以内)を満足し、還元性雰囲気中での焼成が可能である誘電体磁器組成物およびこれを用いた積層セラミックコンデンサなどの電子部品を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の第1の観点に係る誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウムを含む主成分と、MgO, CaO, BaO, SrOおよびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、酸化シリコンを主成分として含有する第2副成分と、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>およびWO<sub>3</sub>から選択される少なくとも1種を含む第3副成分と、R<sub>1</sub>の酸化物(ただし、R<sub>1</sub>はSc, Er, Tm, YbおよびLuから選択される少なくとも1種)を含む第4副成分と、CaZrO<sub>3</sub>またはCaO+ZrO<sub>2</sub>を含む第5副成分とを少なくとも有する誘電体磁器組成物であって、チタン酸バリウムを含む主成分100モルに対する各副成分の比率が、  
第1副成分: 0.1~3モル、  
第2副成分: 2~10モル、  
第3副成分: 0.01~0.5モル、  
第4副成分: 0.5~7モル(ただし、第4副成分のモル数は、R<sub>1</sub>単独での比率である)、  
第5副成分: 0<第5副成分≤5モル、である。

【0015】好ましくは、本発明に係る誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウムを含む主成分100モルに対する第4副成分および第5副成分のモル数(ただし、第4副成分のモル数は、R<sub>1</sub>単独での比率である)を、それぞれX座標およびY座標で表した場合に、第4副成分および第5副成分のモル数が、Y=5, Y=0, Y=(2/3)X-(7/3)、X=0.5およびX=5の直線で囲まれる範囲内(ただし、Y=0の境界線上は含まない)の関係にある(Y=0以外の境界線上は含む)。

【0016】好ましくは、本発明に係る誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウムを含む主成分100モルに対する第4副成分および第5副成分のモル数(ただし、第4副成分のモル数は、R<sub>1</sub>単独での比率である)を、それぞれX座標およびY座標で表した場合に、第4副成分および第5副成分のモル数が、Y=5, Y=0, Y=(2/3)X-(7/3), Y=-(1.5)X+9.5, X=1およびX=5の直線で囲まれる範囲内(ただし、Y=0の境界線上は含まない)の関係にある(Y=0以

外の境界線上は含む)。

【0017】好ましくは、本発明に係る誘電体磁器組成物は、第6副成分として、R<sub>2</sub>の酸化物(ただし、R<sub>2</sub>はY、Dy、Ho、Tb、GdおよびEuから選択される少なくとも一種)をさらに有し、前記第6副成分の含有量が、チタン酸バリウムを含む主成分100モルに対し9モル以下、より好ましくは0.5~9モル(ただし、第6副成分のモル数は、R<sub>2</sub>単独での比率である)である。

【0018】好ましくは、第4副成分および第6副成分の合計の含有量が、チタン酸バリウムを含む主成分100モルに対し13モル以下(ただし、第4副成分および第6副成分のモル数は、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>単独での比率である)、さらに好ましくは10モル以下である。

【0019】好ましくは、前記第2副成分が、SiO<sub>2</sub>、MO(ただし、Mは、Ba、Ca、SrおよびMgから選ばれる少なくとも1種の元素)、Li<sub>2</sub>OおよびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選ばれる少なくとも1種で表されるものである。より好ましくは、前記第2副成分が、(Ba, Ca)<sub>x</sub>SiO<sub>2+x</sub>(ただし、x=0.7~1.2)で表されるものである。第2副成分は、焼結助剤として機能すると考えられる。前記第5副成分において、CaとZrとのモル比は任意であるが、好ましくはCa/Zr=0.5~1.5、より好ましくはCa/Zr=0.8~1.5、特に好ましくはCa/Zr=0.9~1.1である。

【0020】好ましくは、本発明に係る誘電体磁器組成物は、第7副成分としてMnOをさらに有し、前記第7副成分の含有量が、チタン酸バリウムを含む主成分100モルに対し0.5モル以下である。

【0021】上記目的を達成するために、本発明の第2の観点に係る誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウムを含む主成分を有する誘電体磁器組成物であって、DSC(示差走査熱量測定)によって測定された単位時間当たりの熱流差(dq/dt)を、温度で微分した値をDDSCとしたとき、温度とDDSCとの関係を表すグラフにおいて、キュリー温度の両側に存在する一对のピーク間の温度差が4.1℃以上である。

【0022】なお、温度とDDSCとの関係を表すグラフにおいて、必ずしもピークが明確でない場合には、温度とDSCとの関係を表すグラフにおいての半値幅が4.1℃以上である誘電体磁器組成物が、本発明の第2の観点に係る誘電体磁器組成物に相当する。半値幅は、温度とDSCとの関係を表すグラフにおいて、吸熱ピークのベースラインを仮定し、ベースラインと平行でベースラインの幅の1/2となる幅の直線を形成する二点であって、ピークを挟む二点間の温度差として定義される。

【0023】上記目的を達成するために、本発明の第3の観点に係る誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウムを

含む主成分を有する誘電体磁器組成物であって、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折において、 $2\theta=44\sim46^\circ$ の範囲内に、(002)結晶面のピークと(200)結晶面のピークとを含む擬立方晶ピークが観察され、室温において、前記擬立方晶ピークの半値幅が0.3°以上であり、前記(002)結晶面のピークの強度をI(002)とし、前記(200)結晶面のピークの強度をI(200)としたとき、I(002)≥I(200)である。

【0024】上記目的を達成するために、本発明の第4の観点に係る誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウムを含む主成分を有する誘電体磁器組成物であって、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折において、 $2\theta=98\sim103^\circ$ の範囲内に、(004)結晶面のピークと(400)結晶面のピークとを含む擬立方晶ピークが観察され、120℃において、前記擬立方晶ピークの半値幅が0.4°以上である。

【0025】上記目的を達成するために、本発明の第5の観点に係る誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウムを含む主成分を有する誘電体磁器組成物であって、ラマン分光法により、試料温度を可変させて測定した場合に、試料温度130℃において、270cm<sup>-1</sup>におけるラマンピーク強度をI<sub>270</sub>、310cm<sup>-1</sup>におけるラマンピーク強度をI<sub>310</sub>としたとき、0.1≤(I<sub>310</sub>/I<sub>270</sub>)である。

【0026】上記目的を達成するために、本発明の第6の観点に係る誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウムを含む主成分を有する誘電体磁器組成物であって、ラマン分光法により、試料温度を可変させて測定した場合に、試料温度130℃において、535cm<sup>-1</sup>におけるラマンピークの半幅値が95cm<sup>-1</sup>以下である。

【0027】好ましくは、第1~第6の観点に係る誘電体磁器組成物において、チタン酸バリウムとしては、組成式Ba<sub>m</sub>TiO<sub>2+m</sub>で表され、前記組成式中のmが0.995≤m≤1.010であり、BaとTiとの比が0.995≤Ba/Ti≤1.010である。本発明に係る電子部品は、誘電体層を有する電子部品であれば、特に限定されず、たとえば誘電体層と共に内部電極層とが交互に積層してあるコンデンサ素子本体を有する積層セラミックコンデンサ素子である。本発明では、前記誘電体層が、上記いずれかの誘電体磁器組成物で構成してある。内部電極層に含まれる導電材としては、特に限定されないが、たとえばNiまたはNi合金である。

#### 【0028】

【作用】本発明に係る誘電体磁器組成物は、比誘電率が高く、容量温度特性がEIA規格のX8R特性を満足し、還元性雰囲気中での焼成が可能であり、直流電界下での容量の経時変化が小さい。

【0029】また、本発明に係る誘電体磁器組成物は、

絶縁抵抗の寿命が長く、さらにDCバイアス特性（誘電率の直流電圧印加依存性）およびTCバイアス特性（直流電圧印加時の容量温度特性）が安定している。

【0030】したがって、本発明の誘電体磁器組成物を用いることで、優れた特性を有する積層セラミックコンデンサなどの電子部品を提供することが容易になる。また、従来のX7R特性材料の磁器組成物は、薄層化によって温度特性が悪化する傾向にあり、特に層間5μm以下ではX7R特性を満足することができない場合がある。これに対し、本発明では、そのような薄層時の温度特性を改善することにも有効である。

### 【0031】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図、図2は本発明の誘電体磁器組成物において、第4副成分と第5副成分との好ましい含有量の関係を示す図、図3はCaZrO<sub>3</sub>の含有量とCR値との関係を示すグラフ、図4はコンデンサの容量温度特性を表すグラフ、図5はCaZrO<sub>3</sub>の含有量とキュリー温度との関係を示すグラフ、図6はCaZrO<sub>3</sub>を含有する誘電体磁器組成物の2θ=44°～46°の範囲におけるX線回折チャート、図7はCaZrO<sub>3</sub>を含有しない試料1とCaZrO<sub>3</sub>を含有する試料17との2θ=98°～103°の範囲におけるX線回折チャート、図8は本発明の誘電体磁器組成物のDCバイアス特性を示すグラフ、図9はCaZrO<sub>3</sub>の含有量を変化させた誘電体磁器組成物の温度-DDSC曲線を示すグラフ、図10は円板状サンプル（試料1）のラマンスペクトルの温度変化を示すグラフ、図11は円板状サンプル（試料5）のラマンスペクトルの温度変化を示すグラフ、図12は円板状サンプル（試料24）のラマンスペクトルの温度変化を示すグラフ、図13は円板状サンプル（試料28）のラマンスペクトルの温度変化を示すグラフ、図14はピーク位置535cm<sup>-1</sup>付近のラマン線の半値幅の温度依存性を示すグラフである。

### 【0032】積層セラミックコンデンサ

図1に示されるように、本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサ1は、誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層された構成のコンデンサ素子本体10を有する。このコンデンサ素子本体10の両端部には、素子本体10の内部で交互に配置された内部電極層3と各々導通する一対の外部電極4が形成してある。コンデンサ素子本体10の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、（0.6～5.6mm）×（0.3～5.0mm）×（0.3～1.9mm）程度である。

【0033】内部電極層3は、各端面がコンデンサ素子本体10の対向する2端部の表面に交互に露出するよう

に積層してある。一対の外部電極4は、コンデンサ素子本体10の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層3の露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。

【0034】誘電体層2は、本発明の誘電体磁器組成物を含有する。本発明の誘電体磁器組成物は、主成分であるBaTiO<sub>3</sub>と、MgO, CaO, BaO, SrOおよびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、酸化シリコンを主成分として含有する第2副成分と、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>およびWO<sub>3</sub>から選択される少なくとも1種を含む第3副成分と、R1の酸化物（ただし、R1はSc, Er, Tm, YbおよびLuから選択される少なくとも1種）を含む第4副成分と、CaZrO<sub>3</sub>またはCaO+ZrO<sub>2</sub>を含む第5副成分とを少なくとも有する誘電体磁器組成物で構成してある。

【0035】主成分であるBaTiO<sub>3</sub>に対する上記各副成分の比率は、BaTiO<sub>3</sub>100モルに対し、第1副成分：0.1～3モル、

第2副成分：2～10モル、  
第3副成分：0.01～0.5モル、  
第4副成分：0.5～7モル、  
第5副成分：0<第5副成分≤5モルであり、  
好ましくは、  
第1副成分：0.5～2.5モル、  
第2副成分：2.0～5.0モル、  
第3副成分：0.1～0.4モル、  
第4副成分：0.5～5.0モル、  
第5副成分：0.5～3モルである。

【0036】また、好ましくは、主成分であるBaTiO<sub>3</sub>100モルに対する第4副成分および第5副成分のモル数（ただし、第4副成分のモル数は、R1単独での比率である）を、それぞれX座標およびY座標で表した場合に、第4副成分および第5副成分のモル数が、Y=5, Y=0, Y=(2/3)X-(7/3), X=0.5およびX=5の直線で囲まれる範囲内（ただし、Y=0の境界線上は含まない）の関係にある（図2のa区域部分、Y=0以外の境界線上も含む）。

【0037】また、より好ましくは、主成分であるBaTiO<sub>3</sub>100モルに対する第4副成分および第5副成分のモル数（ただし、第4副成分のモル数は、R1単独での比率である）を、それぞれX座標およびY座標で表した場合に、第4副成分および第5副成分のモル数が、Y=5, Y=0, Y=(2/3)X-(7/3), Y=-(1.5)X+9.5, X=1およびX=5の直線で囲まれる範囲内（ただし、Y=0の境界線上は含まない）の関係にある（図2のb区域部分、Y=0以外の境界線上も含む）。

【0038】なお、第4副成分の上記比率は、R1酸化物のモル比ではなく、R1単独のモル比である。すなわ

ち、例えば第4副成分としてYbの酸化物を用いた場合、第4副成分の比率が1モルであることは、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比率が1モルなのではなく、Ybの比率が1モルであることを意味する。

【0039】本明細書では、主成分および各副成分を構成する各酸化物を化学量論組成で表しているが、各酸化物の酸化状態は、化学量論組成から外れるものであってもよい。ただし、各副成分の上記比率は、各副成分を構成する酸化物に含有される金属量から上記化学量論組成の酸化物に換算して求める。

【0040】上記各副成分の含有量の限定理由は以下のとおりである。第1副成分(MgO, CaO, BaO, SrOおよびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の含有量が少なすぎると、容量温度変化率が大きくなってしまう。一方、含有量が多すぎると、焼結性が悪化する。なお、第1副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

【0041】第2副成分(酸化シリコンを主成分として含有する)の含有量が少なすぎると、容量温度特性が悪くなり、また、IR(絶縁抵抗)が低下する。一方、含有量が多すぎると、IR寿命が不十分となるほか、誘電率の急激な低下が生じてしまう。好ましくは、第2副成分が、SiO<sub>2</sub>、MO(ただし、Mは、Ba、Ca、SrおよびMgから選ばれる少なくとも1種の元素)、Li<sub>2</sub>OおよびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から選ばれる少なくとも1種で表される。第2副成分は、主として焼結助剤として作用するが、薄層化した際の初期絶縁抵抗の不良率を改善する効果を有する。より好ましくは、前記第2副成分が、(Ba, Ca)<sub>x</sub>SiO<sub>2+x</sub>(ただし、x=0.7~1.2)で表される。第2副成分のより好ましい態様としての[(Ba, Ca)<sub>x</sub>SiO<sub>2+x</sub>]中のBaOおよびCaOは第1副成分にも含まれるが、複合酸化物である(Ba, Ca)<sub>x</sub>SiO<sub>2+x</sub>は融点が低いため主成分に対する反応性が良好なので、本発明ではBaOおよび/またはCaOを上記複合酸化物としても添加することが好ましい。第2副成分のより好ましい態様としての(Ba, Ca)<sub>x</sub>SiO<sub>2+x</sub>におけるxは、好ましくは0.7~1.2であり、より好ましくは0.8~1.1である。xが小さすぎると、すなわちSiO<sub>2</sub>が多すぎると、主成分のBaTiO<sub>3</sub>と反応して誘電体特性を悪化させてしまう。一方、xが大きすぎると、融点が高くなってしまい焼結性を悪化するため、好ましくない。なお、BaとCaとの比率は任意であり、一方だけを含有するものであってもよい。

【0042】第3副成分(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>およびWO<sub>3</sub>)は、キュリー温度以上での容量温度特性を平坦化する効果と、IR寿命を向上させる効果とを示す。第3副成分の含有量が少なすぎると、このような効果が不十分となる。一方、含有量が多すぎると、IRが著しく低下する。なお、第3副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

【0043】第4副成分(R1酸化物)は、キュリー温度を高温側へシフトさせる効果と、容量温度特性を平坦化する効果とを示す。第4副成分の含有量が少なすぎると、このような効果が不十分となり、容量温度特性が悪くなってしまう。一方、含有量が多すぎると、焼結性が悪化する傾向にある。第4副成分のうちでは、特性改善効果が高く、しかも安価であることから、Yb酸化物が好ましい。

【0044】第5副成分(CaZrO<sub>3</sub>)は、キュリー温度を高温側へシフトさせる効果と、容量温度特性を平坦化する効果とを示す。また、CR積、直流絶縁破壊強度を改善する効果がある。ただし、第5副成分の含有量が多すぎると、IR加速寿命が著しく悪化し、容量温度特性(X8R特性)が悪くなってしまう。CaZrO<sub>3</sub>の添加形態は特に限定されず、CaOなどのCaから構成される酸化物、CaCO<sub>3</sub>などの炭酸塩、有機化合物、CaZrO<sub>3</sub>などを挙げることができる。CaとZrの比率は特に限定されず、主成分であるBaTiO<sub>3</sub>に固溶させない程度に決定すればよいが、Zrに対するCaのモル比(Ca/Zr)が、好ましくは0.5~1.5、より好ましくは0.8~1.5、さらに好ましくは0.9~1.1である。

【0045】第4副成分(R1酸化物)および第5副成分(CaZrO<sub>3</sub>)の含有量を調整することで、容量温度特性(X8R特性)を平坦化し、高温加速寿命、CR積を改善することができる。特に、上述した数値範囲内では、異相の析出が抑制され、組織の均一化を図ることができる。第4副成分の含有量が多すぎると、巨大な針状結晶であるパイロクロア相が析出しやすく、積層セラミックコンデンサの誘電体層間の厚みを薄くしたときに著しい特性の劣化(CR積の減少)が認められる。一方、第4副成分の含有量が少なすぎると、容量温度特性を満足することができなくなる。第5副成分の含有量が多すぎると、CR積、直流破壊電圧VBは改善されるが、容量温度特性が悪化し、IR加速寿命も劣化していく。

【0046】本発明の誘電体磁器組成物には、必要に応じ、第6副成分として、R2酸化物(ただし、R2はY、Dy、Ho、Tb、GdおよびEuから選択される少なくとも一種)が9モル以下(より好ましくは0.5~9モル)含有されていることが好ましい。この第6副成分(R2酸化物)は、IRおよびIR寿命を改善する効果を示し、容量温度特性への悪影響も少ない。ただし、R2酸化物の含有量が多すぎると、焼結性が悪化する傾向にある。第6副成分のうちでは、特性改善効果が高く、しかも安価であることから、Y酸化物が好ましい。

【0047】第4副成分および第6副成分の合計の含有量は、主成分であるBaTiO<sub>3</sub>100モルに対し、好ましくは13モル以下、さらに好ましくは10モル以下

(ただし、第4副成分および第6副成分のモル数は、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>単独での比率である)である。焼結性を良好に保つためである。

【0048】また、本発明の誘電体磁器組成物には、第7副成分としてMnOが含有されていてもよい。この第7副成分は、焼結を促進する効果と、IRを高くする効果と、IR寿命を向上させる効果とを示す。このような効果を十分に得るために、BaTiO<sub>3</sub> 100モルに対する第7副成分の比率が0.01モル以上であることが好ましい。ただし、第7副成分の含有量が多すぎると容量温度特性に悪影響を与えるので、好ましくは0.5モル以下とする。

【0049】また、本発明の誘電体磁器組成物中には、上記各酸化物のほか、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が含まれていてよい。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は容量温度特性にあまり影響を与えない、焼結性、IRおよびIR寿命を改善する効果を示す。ただし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が多すぎると焼結性が悪化してIRが低くなるため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、好ましくは、BaTiO<sub>3</sub> 100モルに対して1モル以下、さらに好ましくは、誘電体磁器組成物全体の1モル以下である。

【0050】なお、Sr、ZrおよびSnの少なくとも1種が、ペロブスカイト構造を構成する主成分中のBaまたはTiを置換している場合、キュリー温度が低温側にシフトするため、125°C以上の容量温度特性が悪くなる。このため、これらの元素を含むBaTiO<sub>3</sub>

【例えは(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>]を主成分として用いないことが好ましい。ただし、不純物として含有されるレベル(誘電体磁器組成物全体の0.1モル%程度以下)であれば、特に問題はない。

【0051】本発明の誘電体磁器組成物の平均結晶粒径は、特に限定されず、誘電体層の厚さなどに応じて例えば0.1~3μmの範囲から適宜決定すればよい。容量温度特性は、誘電体層が薄いほど悪化し、また、平均結晶粒径を小さくするほど悪化する傾向にある。このため、本発明の誘電体磁器組成物は、平均結晶粒径を小さくする必要がある場合に、具体的には、平均結晶粒径が0.1~0.5μmである場合に特に有効である。また、平均結晶粒径を小さくすれば、IR寿命が長くなり、また、直流電界下での容量の経時変化が少なくなるため、この点からも平均結晶粒径は上記のように小さいことが好ましい。

【0052】本発明の誘電体磁器組成物のキュリー温度(強誘電体から常誘電体への相転移温度)は、組成を選択することにより変更することができるが、X8R特性を満足するためには、好ましくは120°C以上、より好ましくは123°C以上とする。なお、キュリー温度は、DSC(示差走査熱量測定)などによって測定することができる。

【0053】本発明の誘電体磁器組成物から構成される

誘電体層の厚さは、一層あたり、通常、40μm以下、特に30μm以下である。厚さの下限は、通常、2μm程度である。本発明の誘電体磁器組成物は、このような薄層化した誘電体層を有する積層セラミックコンデンサの容量温度特性の改善に有効である。なお、誘電体層の積層数は、通常、2~300程度とする。

【0054】本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、80°C以上、特に125~150°Cの環境下で使用される機器用電子部品として用いて好適である。そして、このような温度範囲において、容量の温度特性がEIA規格のR特性を満足し、さらに、X8R特性も満足する。また、EIA規格のX7R特性(-25~85°Cで容量変化率±10%以内(基準温度20°C)]、EIA規格のX7R特性(-55~125°C、ΔC=±15%以内)も同時に満足することが可能である。

【0055】積層セラミックコンデンサでは、誘電体層に、通常、0.02V/μm以上、特に0.2V/μm以上、さらには0.5V/μm以上、一般に5V/μm程度以下の交流電界と、これに重畠して5V/μm以下の直流電界とが加えられるが、このような電界が加わっても、容量の温度特性は極めて安定である。

【0056】本発明の誘電体磁気組成物は、BaTiO<sub>3</sub>を主成分とする誘電体磁器組成物であって、Cu-K<sub>α</sub>線を用いたX線回折において以下の条件を満足するものを包含する。

【0057】第1の条件は、2θ=44~46°の範囲内に、(002)結晶面のピークと(200)結晶面のピークとが重なって擬立方晶ピークが観察され、室温において、前記擬立方晶ピークの半値幅が0.3°以上であって、かつ、前記(002)結晶面のピークの強度をI(002)とし、前記(200)結晶面のピークの強度をI(200)としたとき、I(002)≥I(200)であることである。ここでいう擬立方晶ピークとは、(002)結晶面のピークと、(200)結晶面のピークとの格子定数の差がなくなり、X線回折解析では分離困難になったピークを意味する。

【0058】第2の条件は、2θ=98~103°の範囲内に、(004)結晶面のピークと(400)結晶面のピークとを含む擬立方晶ピークが観察され、120°Cにおいて、前記擬立方晶ピークの半値幅が0.4°以上であることである。ここでいう擬立方晶ピークとは、(004)結晶面のピークと、(400)結晶面のピークとの格子定数の差がなくなり、X線回折解析では分離困難になったピークを意味する。

【0059】このような条件を満足することにより、容量温度特性が改善され、X8R特性を満足することが可能である。

【0060】なお、X線回折における測定条件は特に限定されないが、上記半値幅を確認できる程度の分解能を

得るために、通常、スキャン幅が0.05°以下、スキャン速度が0.1°/分以下、X線検出条件として、平行スリットが1°以下、発散スリットが1°以下、受光スリットが0.3mm以下の測定条件を利用する。

【0061】上記第1～第5副成分を必須として含有する誘電体磁器組成物は、X線回折において上記条件を満足できるが、他の組成の誘電体磁器組成物であっても、組成や製造条件を適宜制御することにより、X線回折において上記条件を満足することができる。

【0062】また、本発明は、主成分としてBaTiO<sub>3</sub>を含有する誘電体磁器組成物であって、DSC(示差走査熱量測定)において下記特性を示すものを包含する。DSCは、温度と、単位時間当たりの熱流差( $dq/dt$ )との関係を求める測定法であり、キュリー温度の測定などに利用される。上記熱流差を温度で微分した値(以下、DDSC)は、キュリー温度において0となる。温度とDDSCとの関係をグラフ化すると、キュリー温度を挟んで低温側にプラスのDDSCピークが、高温側にマイナスのDDSCピークが存在することになる。これら一対のピーク間の距離(温度差)が、4.1°C以上、好ましくは6°C以上である特性をもつ誘電体磁器組成物は、容量の温度特性が良好となり、X8R特性を満足することが可能である。

【0063】上記第1～第5副成分を必須として含有する誘電体磁器組成物は、DSCにおいて上記特性を満足することができるが、他の組成の誘電体磁器組成物であっても、組成や製造条件を適宜制御することにより、DSCにおいて上記特性を満足するものとできる。

【0064】また、本発明は、主成分としてBaTiO<sub>3</sub>を含有する誘電体磁器組成物であって、ラマン分光法において以下の条件を満足するものを包含する。

【0065】第1の条件は、ラマン分光法により、試料温度を可変させて測定した場合に、試料温度130°Cにおいて、270cm<sup>-1</sup>におけるラマンピーク強度をI<sub>270</sub>、310cm<sup>-1</sup>におけるラマンピーク強度をI<sub>310</sub>としたとき、 $0.1 \leq (I_{310} / I_{270})$ である。

【0066】第2の条件は、ラマン分光法により、試料温度を可変させて測定した場合に、試料温度130°Cにおいて、535cm<sup>-1</sup>におけるラマンピークの半幅値が95cm<sup>-1</sup>以下である。

【0067】このような条件を満足することにより、容量温度特性が改善され、X8R特性を満足することができる。

【0068】なお、ラマン分光法における測定条件は、上記半幅値を確認できる程度の分解能を得ることができればよく、特に限定されない。

【0069】上記第1～第5副成分を必須として含有する誘電体磁器組成物は、ラマン分光法において上記特性を満足することができるが、他の組成の誘電体磁器組成

物であっても、組成や製造条件を適宜制御することにより、ラマン分光法において上記特性を満足するものとできる。

【0070】内部電極層3に含有される導電材は特に限定されないが、誘電体層2の構成材料が耐還元性を有するため、卑金属を用いることができる。導電材として用いる卑金属としては、NiまたはNi合金が好ましい。Ni合金としては、Mn, Cr, CoおよびAlから選択される1種以上の元素とNiとの合金が好ましく、合金中のNi含有量は9.5重量%以上であることが好ましい。なお、NiまたはNi合金中には、P等の各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。内部電極層の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、0.5～5μm、特に0.5～2.5μm程度であることが好ましい。

【0071】外部電極4に含有される導電材は特に限定されないが、本発明では安価なNi, Cuや、これらの合金を用いることができる。外部電極の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、1.0～5.0μm程度であることが好ましい。

#### 【0072】積層セラミックコンデンサの製造方法

本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、従来の積層セラミックコンデンサと同様に、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を印刷または転写して焼成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

【0073】誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練した有機系の塗料であってもよく、水系の塗料であってもよい。

【0074】誘電体原料には、上記した酸化物やその混合物、複合酸化物を用いることができるが、その他、焼成により上記した酸化物や複合酸化物となる各種化合物、例えば、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等から適宜選択し、混合して用いることができる。誘電体原料中の各化合物の含有量は、焼成後に上記した誘電体磁器組成物の組成となるように決定すればよい。

【0075】誘電体原料は、通常、平均粒径0.1～3μm程度の粉末として用いられる。

【0076】有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いるバインダは特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。また、用いる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート法など、利用する方法に応じて、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。

【0077】また、誘電体層用ペーストを水系の塗料とする場合には、水溶性のバインダや分散剤などを水に溶

解させた水系ビヒクルと、誘電体原料とを混練すればよい。水系ビヒクルに用いる水溶性バインダは特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂などを用いればよい。

【0078】内部電極層用ペーストは、上記した各種誘電性金属や合金からなる導電材、あるいは焼成後に上記した導電材となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上記した有機ビヒクルとを混練して調製する。外部電極用ペーストは、上記した内部電極層用ペーストと同様にして調製すればよい。

【0079】上記した各ペースト中の有機ビヒクルの含有量に特に制限はなく、通常の含有量、例えば、バインダは1～5重量%程度、溶剤は10～50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等から選択される添加物が含有されていてもよい。これらの総含有量は、10重量%以下とすることが好ましい。

【0080】印刷法を用いる場合、誘電体層用ペーストおよび内部電極層用ペーストを、PET等の基板上に積層印刷し、所定形状に切断した後、基板から剥離してグリーンチップとする。

【0081】また、シート法を用いる場合、誘電体層用ペーストを用いてグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷した後、これらを積層してグリーンチップとする。

【0082】焼成前に、グリーンチップに脱バインダ処理を施す。脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよいが、内部電極層の導電材にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合には、空気雰囲気において、昇温速度を好ましくは5～300℃/時間、より好ましくは10～100℃/時間、保持温度を好ましくは180～400℃、より好ましくは200～300℃、温度保持時間を好ましくは0.5～24時間、より好ましくは5～20時間とする。

【0083】グリーンチップ焼成時の雰囲気は、内部電極層用ペースト中の導電材の種類に応じて適宜決定されればよいが、導電材としてNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、焼成雰囲気中の酸素分圧は、10<sup>-8</sup>～10<sup>-12</sup>気圧とすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると、内部電極層の導電材が異常焼結を起こし、途切れてしまうことがある。また、酸素分圧が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にある。

【0084】また、焼成時の保持温度は、好ましくは1100～1400℃、より好ましくは1200～1360℃、さらに好ましくは1200～1320℃である。保持温度が前記範囲未満であると緻密化が不十分となり、前記範囲を超えると、内部電極層の異常焼結による電極の途切れや、内部電極層構成材料の拡散による容量温度特性の悪化、誘電体磁器組成物の還元が生じやすくなる。

【0085】これ以外の焼成条件としては、昇温速度を好ましくは50～500℃/時間、より好ましくは200～300℃/時間、温度保持時間を好ましくは0.5～8時間、より好ましくは1～3時間、冷却速度を好ましくは50～500℃/時間、より好ましくは200～300℃/時間とする。また、焼成雰囲気は還元性雰囲気とすることが好ましく、雰囲気ガスとしてはたとえば、N<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガスを加湿して用いることが好ましい。

【0086】還元性雰囲気中で焼成した場合、コンデンサ素子本体にはアニールを施すことが好ましい。アニールは、誘電体層を再酸化するための処理であり、これによりIR寿命を著しく長くすることができるので、信頼性が向上する。

【0087】アニール雰囲気中の酸素分圧は、10<sup>-6</sup>気圧以上、特に10<sup>-5</sup>～10<sup>-4</sup>気圧とすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると誘電体層の再酸化が困難であり、前記範囲を超えると内部電極層が酸化する傾向にある。

【0088】アニールの際の保持温度は、1100℃以下、特に500～1100℃とすることが好ましい。保持温度が前記範囲未満であると誘電体層の酸化が不十分となるので、IRが低く、また、IR寿命が短くなりやすい。一方、保持温度が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化して容量が低下するだけでなく、内部電極層が誘電体素地と反応してしまい、容量温度特性の悪化、IRの低下、IR寿命の低下が生じやすくなる。なお、アニールは昇温過程および降温過程だけから構成してもよい。すなわち、温度保持時間を零としてもよい。この場合、保持温度は最高温度と同義である。

【0089】これ以外のアニール条件としては、温度保持時間を好ましくは0～20時間、より好ましくは6～10時間、冷却速度を好ましくは50～500℃/時間、より好ましくは100～300℃/時間とする。また、アニールの雰囲気ガスとしては、たとえば、加湿したN<sub>2</sub>ガス等を用いることが好ましい。

【0090】上記した脱バインダ処理、焼成およびアニールにおいて、N<sub>2</sub>ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は5～75℃程度が好ましい。

【0091】脱バインダ処理、焼成およびアニールは、連続して行なっても、独立に行なってもよい。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、アニールの保持温度に達したときに雰囲気を変更してアニールを行なうことが好ましい。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度までN<sub>2</sub>ガスあるいは加湿したN<sub>2</sub>ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、アニ

ール時の保持温度まで冷却した後は、再びN<sub>2</sub>ガスあるいは加湿したN<sub>2</sub>ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、アニールに際しては、N<sub>2</sub>ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、アニールの全過程を加湿したN<sub>2</sub>ガス雰囲気としてもよい。

【0092】上記のようにして得られたコンデンサ素子本体に、例えばバレル研磨やサンドブラストなどにより端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷または転写して焼成し、外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿したN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガス中で600～800℃にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、外部電極4表面に、めっき等により被覆層を形成する。このようにして製造された本発明の積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

【0093】以上本発明の実施形態について説明してきたが、本発明はこうした実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0094】たとえば、上述した実施形態では、本発明に係る電子部品として積層セラミックコンデンサを例示したが、本発明に係る電子部品としては、積層セラミックコンデンサに限定されず、上記組成の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有するものであれば何でも良い。

#### 【0095】

【実施例】次に、本発明の実施の形態をより具体化した実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0096】実施例1

まず、誘電体材料を作製するための出発原料として、それぞれ平均粒径0.1～1μmの主成分原料(BaTiO<sub>3</sub>)および第1～第7副成分原料を用意した。MgOおよびMnOの原料には炭酸塩(第1副成分:MgCO<sub>3</sub>、第7副成分:MnCO<sub>3</sub>)を用い、他の原料には酸化物(第2副成分:(Ba<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>)SiO<sub>3</sub>、第3副成分:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、第4副成分:Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、第5副成分:CaZrO<sub>3</sub>、第6副成分:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用いた。なお、第2副成分である(Ba<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>)SiO<sub>3</sub>は、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>をボールミルにより16時間湿式混合し、乾燥後、1150℃で空気中で焼成し、さらに、ボールミルにより100時間湿式粉碎することにより製造した。また、第5副成分であるCaZrO<sub>3</sub>は、CaCO<sub>3</sub>およびZrO<sub>3</sub>をボールミルにより16時間湿式混合し、乾燥後、1150℃で空気中で焼成し、さらに、ボールミルにより24時間湿式粉碎することにより製造した。

【0097】なお、主成分であるBaTiO<sub>3</sub>は、BaCO<sub>3</sub>およびTiO<sub>2</sub>をそれぞれ秤量し、ボールミルを用いて約16時間湿式混合し、これを乾燥したのち、1100℃の温度で空気中にて焼成したものをボールミルにより約16時間湿式粉碎して作製したものを用いても同様の特性が得られた。また、主成分であるBaTiO<sub>3</sub>は、水熱合成粉、磷酸塩法などによって作製されたものを用いても同様の特性が得られた。

【0098】これらの原料を、焼成後の組成が、主成分であるBaTiO<sub>3</sub>100モルに対して、下記表1に示すものとなるように配合して、ボールミルにより16時間湿式混合し、乾燥させて誘電体材料とした。

#### 【0099】

#### 【表1】

表1

試料番号	主成分	副成分								
		第1 BaTiO <sub>3</sub> (モル)	第2 (Ba <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> )SiO <sub>4</sub> (モル)	第3 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル)	第4 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル)	第5 Ca <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (モル)	第6 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル)	第7 MnCO <sub>3</sub> (モル)		
1	100	1	3	0.1	0	0	2	4	0.374	
5	100	1	3	0.1	2.13	4.3	0	2	4	0.374
6	100	1	3	0.1	0.5	1	0.5	2	4	0.374
9	100	1	3	0.1	1.76	3.8	0.5	2	4	0.374
10	100	1	3	0.1	2.13	4.3	0.5	2	4	0.374
11	100	1	3	0.1	1	2	1	2	4	0.374
12	100	1	3	0.1	1.5	3	1	2	4	0.374
13	100	1	3	0.1	1.76	3.8	1	2	4	0.374
14	100	1	3	0.1	2.13	4.3	1	2	4	0.374
15	100	1	3	0.1	1	2	1.5	2	4	0.374
16	100	1	3	0.1	1.5	3	1.5	2	4	0.374
17	100	1	3	0.1	1.76	3.8	1.5	2	4	0.374
18	100	1	3	0.1	2.13	4.3	1.5	2	4	0.374
19	100	1	3	0.1	2.5	5	1.5	2	4	0.374
20	100	1	3	0.1	1	2	2	2	4	0.374
21	100	1	3	0.1	1.5	3	2	2	4	0.374
22	100	1	3	0.1	1.76	3.8	2	2	4	0.374
23	100	1	3	0.1	2.13	4.3	2	2	4	0.374
24	100	1	3	0.1	0	0	3	2	4	0.374
25	100	1	3	0.1	1	2	3	2	4	0.374
26	100	1	3	0.1	1.5	3	3	2	4	0.374
27	100	1	3	0.1	1.76	3.8	3	2	4	0.374
28	100	1	3	0.1	2.13	4.3	3	2	4	0.374
29	100	1	3	0.1	3	6	3	2	4	0.374
30	100	1	3	0.1	1	2	4	2	4	0.374
31	100	1	3	0.1	1.5	3	4	2	4	0.374
32	100	1	3	0.1	1.76	3.8	4	2	4	0.374
33	100	1	3	0.1	2.13	4.3	4	2	4	0.374
34	100	1	3	0.1	0	0	5	2	4	0.374
35	100	1	3	0.1	0.5	1	5	2	4	0.374
36	100	1	3	0.1	1	2	5	2	4	0.374
37	100	1	3	0.1	1.5	3	5	2	4	0.374
38	100	1	3	0.1	1.76	3.8	5	2	4	0.374
39	100	1	3	0.1	2.13	4.3	5	2	4	0.374
40	100	1	3	0.1	2.5	5	5	2	4	0.374
41	100	1	3	0.1	2	4	0	2	4	0.374
42	100	1	3	0.1	2.13	4.3	6	2	4	0.374
43	100	1	3	0.1	3	8	6	2	4	0.374

\*印の試料は、本発明の比較例です。

【0100】このようにして得られた乾燥後の誘電体原  
料100重量部と、アクリル樹脂4.8重量部と、塩化  
メチレン40重量部と、酢酸エチル20重量部と、ミネ  
ラルスピリット6重量部と、アセトン4重量部とをボー  
ルミルで混合してペースト化し、誘電体層用ペーストを得  
た。

【0101】次いで、平均粒径0.2~0.8μmのN<sub>i</sub>粒子100重量部と、有機ビヒクル(エチルセルロース8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの)40重量部と、ブチルカルビトール10重量部とを3本ロールにより混練してペースト化し、内部電極層用ペーストを得た。

【0102】次いで、平均粒径0.5μmのCu粒子100重量部と、有機ビヒクル(エチルセルロース樹脂8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの)35重量部およびブチルカルビトール7重量部とを混練してペースト化し、外部電極用ペーストを得た。

【0103】次いで、上記誘電体層用ペーストを用いてPETフィルム上に、厚さ15μmのグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷したのち、PETフィルムからグリーンシートを剥離した。次いで、これらのグリーンシートと保護用グリーンシート(内部電極層用ペーストを印刷しないもの)とを積層、圧着して、グリーンチップを得た。内部電極を有するシートの積層数は4層とした。

【0104】次いで、グリーンチップを所定サイズに切断し、脱バインダ処理、焼成およびアニールを行って、積層セラミック焼成体を得た。脱バインダ処理は、昇温

時間15℃/時間、保持温度280℃、保持時間8時  
間、空気雰囲気の条件で行った。また、焼成は、昇温速  
度200℃/時間、保持温度1280~1320℃、保  
持時間2時間、冷却速度300℃/時間、加湿したN<sub>2</sub>

30 + H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気(酸素分圧は10<sup>-9</sup>気  
圧)の条件で行った。アニールは、保持温度900℃、  
温度保持時間9時間、冷却速度300℃/時間、加湿した  
N<sub>2</sub>ガス雰囲気(酸素分圧は10<sup>-5</sup>気圧)の条件  
で行った。なお、焼成およびアニールの際の雰囲気ガス  
の加湿には、水温を35℃としたウェッターを用いた。

【0105】次いで、積層セラミック焼成体の端面をサ  
ンドブラストにて研磨したのち、外部電極用ペーストを  
端面に転写し、加湿したN<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>雰囲気中におい  
て、800℃にて10分間焼成して外部電極を形成し、  
図1に示す構成の積層セラミックコンデンサのサンプル  
を得た。

【0106】このようにして得られた各サンプルのサイ  
ズは、3.2mm×1.6mm×0.6mmであり、内  
部電極層に挟まれた誘電体層の数は4、その厚さは10  
μmであり、内部電極層の厚さは2μmであった。

【0107】また、コンデンサのサンプルのほかに、円  
板状サンプルも作製した。この円板状サンプルは、上記  
各コンデンサのサンプルの誘電体層と同組成で、かつ焼  
成条件が同じであり、直径5mmのIn-Ga電極をサン  
プルの両面に塗布したものである。

【0108】各サンプルについて下記特性の評価を行  
った。

50 比誘電率(ε<sub>r</sub>)、誘電損失(tan δ)、絶縁抵抗

(I R) 、 C R 積

コンデンサのサンプルに対し、LCRメータにより、周波数1 kHz、入力信号レベル1 V rmsの条件下で、静電容量および誘電損失（単位は%）を測定した。そして、得られた静電容量、電極寸法および電極間距離から、比誘電率（単位なし）を算出した。その後、絶縁抵抗計（（株）アドバンテスト社製R 8340A）を用いて、25°Cにおいて、直流50Vを1分間印加し、そのときの絶縁抵抗（IR、単位はΩ cm）を測定し、さらにCR積を算出した。CR積は、静電容量（C、μF）と、絶縁抵抗（R、MΩ）との積で表した。結果を表2に示す。

【0109】なお、コンデンサのサンプル（試料1、10、14、18、23、28、33、39、42）を用いて、 $\text{CaZrO}_3$ の含有量を変化させた場合のCR積との関係を図3に示した。

【0110】静電容量の温度特性

コンデンサのサンプルに対し、-55～160°Cの温度範囲で静電容量を測定し、+25°Cでの静電容量に対する-55°C、+125°Cおよび150°Cでの静電容量の変化率（△C）を算出し、結果を表2に示した。また、X8R特性（-55～150°C、△C=±15%以内）を満足するかどうかを調べ、満足するものを○、満足しないものを×とし、表2に示した。

【0111】また、本発明の実施例として $\text{CaZrO}_3$ を含有するサンプル（試料10、14、23、25、33、39）を選び、これらのサンプルの-55°C～160°Cにおける容量温度特性を図4に示した。図4には、X8R特性を満足する矩形範囲を併せて記載した。なお、測定には、LCRメータを用い、測定電圧は1Vとした。

【0112】さらに、本発明の実施例としてコンデンサのサンプル（試料5、10、14、18、23、28、33、39）を選び、これらのサンプルについて、 $\text{CaZrO}_3$ の含有量とキュリー温度（DSCにより測定）との関係を図5に示した。

【0113】直流電界下での絶縁抵抗（IR）寿命

コンデンサのサンプルに対し、200°Cにて15V/μmの電界下で加速試験を行い、絶縁抵抗（IR）が1MΩ以下になるまでの時間（単位は時間）を算出した。結果を表3に示す。

【0114】直流絶縁破壊強度

コンデンサのサンプルに対し、直流電圧を100V/scc.の昇温速度で印加し、100mAの漏洩電流を検知するか、または素子の破壊時の電圧（直流破壊電圧、単位はV）を測定し、直流絶縁破壊強度を評価した。結果を表3に示す。

【0115】X線回折

円板状サンプル（試料5、10、14、23、28、33、39）について、粉末X線（Cu-Kα線）回折装

置により、 $2\theta = 44 \sim 46^\circ$ の間を、X線発生条件が40kV-40mA、スキャン幅が0.01°、スキャン速度が0.05°/分、X線検出条件として、平行スリットが0.5°、発散スリットが0.5°、受光スリットが0.15mmの条件にて測定し、（002）結晶面のピークと（200）結晶面のピークとが重なった擬立方晶ピークの半値幅を測定した。この半値幅が0.3°以上であるものを○、0.3°未満であるものを×とし、表3に示した。また、（002）結晶面のピークの強度I（002）と、（200）結晶面のピークの強度I（200）とを測定し、 $I(002) \geq I(200)$ を満足するかどうかを調べ、満足するものを○、満足しないものを×とし、表3に示した。測定は室温（25°C）で行った。X線回折チャートを図6に示した。

【0116】また、円板状サンプル（試料1、17）について、同様の装置により、 $2\theta = 98 \sim 103^\circ$ の間を、同様の条件にて測定し、（004）結晶面のピークと（400）結晶面のピークとが重なった擬立方晶ピークの半値幅を測定した。この半値幅が0.4°以上であるものを○、0.4°未満であるものを×とし、表3に示した。測定はサンプル温度が25～200°Cの範囲内で行った。X線回折チャートを図7（縦軸は強度）に示した。

【0117】なお、半値幅を求める際には、データを $K\alpha_1$ 線のものと $K\alpha_2$ 線のものとに分離し、 $K\alpha_1$ 線についてのデータを利用した。

【0118】DCバイアス特性（誘電率の直流電圧印加依存性）

$\text{CaZrO}_3$ を本発明の範囲内で含有するコンデンサのサンプル（試料17）と、本発明の範囲外のコンデンサのサンプル（試料1、試料2、試料3-24）とを用い、一定温度（25°C）において、各サンプルに徐々に直流電圧をかけていった場合の静電容量の変化（△Cp）を測定し、結果を図8に示した。

【0119】なお、試料2の組成は、 $8.5\text{BaTiO}_3 + 1\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4.5\text{Ta}_2\text{O}_6 + 0.5\text{MgO} + 1\text{CuO} + 1.5\text{ZnO} + 2\text{TiO}_2 + 1.5\text{SnO}_2 + 3\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、試料3-24の組成は、 $9.8\text{BaTiO}_3 + 2\text{CaTiO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ （1wt%）+ $\text{ZnO}$ （1wt%）+ $\text{MnO}$ （1wt%）+ $\text{SiO}_2$ （1wt%）であった。

【0120】DSCによる測定

円板状サンプル（試料1、5、10、14、18、23、28、33、39）について、DSCにより吸熱ピークを測定し、キュリー温度を求めた。また、温度-DSCグラフにおける吸熱ピークの半値幅を求めた。結果を表4に示す。また、表4に示すサンプルの温度-DDSC曲線を、図9に示す。

【0121】ラマン分光法による測定

ラマン分光解析装置により、円板状サンプル（試料1、

5, 24, 28) の試料温度を、昇温速度0.5°C/分で、25°C, 50°C, 120°C, 125°C, 130°C, 135°C, 140°C, 145°C, 150°Cと昇温させ、また、昇温速度1°C/分で、160°C, 200°Cと昇温させた(ただし、何れの温度でも規定温度に達してから20分間保持した)。それぞれの試料温度でのサンプル試料に対して単色光を光源から照射し、ラマンピーク位置(単位はcm<sup>-1</sup>)、半値幅(単位はcm<sup>-1</sup>)、ピーク強度(CPS)、相対ピーク強度を測定または算出した。測定条件は、サンプル試料に対する照射角度が約60°となるように照射光源を配置し、励起波長514.5nm、レーザーパワー50mW、スリット100μmで照射した。試料温度130°Cにおける結果を表5に示す。

【0122】ピーク位置270cm<sup>-1</sup>におけるラマン

表2

試料 番号	焼成 温度 (°C)	比誘電率 $\epsilon_r$	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁抵抗 IR (Ωcm)	CR値 (MΩ μF)	静電容量の温度変化率( $\Delta C$ ) (%)			XBR 特性
						-55°C	+125°C	+150°C	
1*	1320	2184	1.2	4E+12	773	-3.3	-13.8	-24.3	×
5	1320	1543	1.2	3.6E+12	492	-4.3	-0.1	-11.8	○
8	1320	2123	1.2	4.3E+12	808	-3.2	-8.8	-14.4	○
9	1320	1689	1	4.3E+12	643	-2.1	-0.7	-10.5	○
10	1320	1535	1.2	4.4E+12	596	-3.2	0.8	-9	○
11	1320	1601	0.9	3.9E+12	814	-3	-1.5	-12.4	○
12	1320	1878	1	4E+12	867	-2.8	-1.1	-9.4	○
13	1320	1769	1	4.3E+12	873	-3.3	-0.8	-8.5	○
14	1320	1536	1.1	5.1E+12	891	-3.2	-2	-7.7	○
15	1320	1761	0.9	4.6E+12	724	-3	-3.4	-6.2	○
16	1320	1842	1	4.8E+12	790	-3.5	-2	-10.8	○
17	1320	1737	0.9	5.4E+12	825	-2.4	-1.5	-8.8	○
18	1320	1570	1.2	5.3E+12	739	-3.2	-0.8	-8.6	○
19	1320	1519	0.9	4.3E+12	578	-3.2	-1.9	-7.8	○
20	1320	1702	0.9	5.8E+12	871	-3.7	-4.3	-13.6	○
21	1320	1629	1	5.6E+12	807	-2.7	-2.5	-10.4	○
22	1320	1729	1	5.9E+12	899	-3.1	-3	-13.8	○
23	1320	1815	1.1	5.5E+12	788	-2.4	-2.6	-7.3	○
24*	1320	2240	1.2	5.1E+12	1011	-0.8	-13.8	-19.3	×
25	1320	1734	1.1	6E+12	918	-1.9	-4.1	-9.1	○
26	1320	1751	1.1	6.2E+12	954	0.7	-5.3	-12.7	○
27	1320	1435	1	7.3E+12	929	0.5	-4	-11.2	○
28	1320	1575	1	6.4E+12	889	-2.5	-4.3	-9.3	○
29	1320	1332	0.9	2.6E+12	930	-3.2	-8.3	-11.4	○
30	1320	1573	1.1	9.4E+12	1310	3.3	-0.7	-14.7	○
31	1320	1512	1	6.5E+12	864	1.6	-8.7	-14	○
32	1320	1489	1	7.3E+12	958	1.1	-8.2	-12.8	○
33	1320	1545	1.1	7.3E+12	994	-1.7	-7.1	-10.9	○
34*	1320	2109	1.2	7.3E+12	1363	4.4	-14.9	-21.4	×
35	1280	1988	1.1	7.6E+12	1337	-1.2	-5.1	-14.6	○
36	1280	1878	1.1	7.8E+12	1304	-1.1	-4.4	-14	○
37	1320	1665	1.1	7.2E+12	1054	2.7	-10.9	-15	○
38	1320	1488	1	6.9E+12	908	2.4	-10	-14.2	○
39	1320	1499	1.1	7.8E+12	1031	-1	-10	-12.6	○
40	1320	1427	0.9	5.4E+12	882	-1.9	-9.5	-10.3	○
41*	1320	1552	0.9	9.9E+12	1360	4.1	-17.2	-21.3	×
42*	1320	1407	0.9	7.8E+12	971	0.8	-12.2	-14.8	○
43*	1320	1385	0.9	3.1E+12	380	-1.2	-13.2	-14	○

\*印の試料は、本発明の比較例を示す。

【0124】

【表3】

ピーク強度をI<sub>270</sub>、ピーク位置310cm<sup>-1</sup>におけるラマンピーク強度をI<sub>310</sub>としたとき、I<sub>270</sub>に対するI<sub>310</sub>の比(I<sub>310</sub>/I<sub>270</sub>)が0.1以上を満足するか調べ、満足するものを○、満足しないものを×とし、表5に示した。また、ピーク位置535cm<sup>-1</sup>におけるラマンピークの半幅値が9.5cm<sup>-1</sup>以下であるか調べ、満足するものを○、満足しないものを×とし、併せて表5に示した。また、表6に示すサンプルのラマンスペクトルの温度変化を図10～図13に示し、ピーク位置535cm<sup>-1</sup>付近のラマン線の半幅値の温度依存性を図14に示す。

【0123】

【表2】

表3

試料番号	IR 寿命 (時間)	直流破壊 電圧 (V)	X線回折			真相
			44~48°		88~103°	
			半値幅	強度比	半値幅	
1*	128	1225	x	x	x	-
5	40.8	1209	○	○	○	○
8	187	909	○	○	○	-
9	72	1301	○	○	○	○
10	42	1278	○	○	○	○
11	192	864	○	○	○	-
12	129.6	1193	○	○	○	-
13	68.8	1232	○	○	○	-
14	13.1	1674	○	○	○	○
15	128.5	1086	○	○	○	-
16	51	1654	○	○	○	-
17	43.2	1488	○	○	○	-
18	31.8	1583	○	○	○	-
19	10.2	1329	○	○	○	○
20	91.5	1114	○	○	○	-
21	34.4	1876	○	○	○	-
22	17.3	1737	○	○	○	-
23	13.7	1595	○	○	○	-
24*	12.2	943	x	x	x	-
25	21.4	764	○	○	○	-
26	8.5	1288	○	○	○	-
27	8.5	1842	○	○	○	-
28	8.4	1992	○	○	○	-
29	2.1	1085	○	○	○	○
30	25.5	782	○	○	○	-
31	4.8	772	○	○	○	-
32	3.4	1475	○	○	○	-
33	2.2	1725	○	○	○	-
34*	68.2	753	x	x	x	-
35	34.5	820	○	○	○	-
36	18	808	○	○	○	-
37	2.4	882	○	○	○	-
38	1.7	893	○	○	○	-
39	1.2	1321	○	○	○	-
40	1.1	1225	○	○	○	-
41*	12.2	822	x	x	x	-
42*	0.9	1142	x	x	x	-
43*	0.4	984	x	x	x	-

「\*」印の試料は、本発明の比較例を示す。

表5

試料番号	測定温度 (°C)	ピーク番号	ピーク位置 (cm <sup>-1</sup> )	半値幅 (cm <sup>-1</sup> )	ピーク強度 (CPS)	相対ピーク強度
1*	130	1	272	144.7	301	1
	130	2	310	12.4	21.7	0.072(x)
	130	3	539	97.6(x)	244.6	0.812
	130	4	-	-	-	-
	130	5	747	83.9	59.4	0.197
28	130	1	273	140.1	484.1	1
	130	2	312	18	92.1	0.191(O)
	130	3	537	91.1(O)	469.6	0.97
	130	4	731	38.5	32.3	0.067
	130	5	751	100	58.5	0.121
5	130	1	271	143	790.6	1
	130	2	314	18	123	0.155(O)
	130	3	538	86.1(x)	680.3	0.861
	130	4	-	-	-	-
	130	5	748	100	97.1	0.123
24*	130	1	271	144.6	271.1	1
	130	2	310	12.4	17.9	0.066(x)
	130	3	538	96.4(x)	215.1	1.393
	130	4	-	-	-	-
	130	5	748	83.7	53.5	1.481

「\*」印の試料は、本発明の比較例を示す。

## 【0127】考察

表2中、絶縁抵抗 (IR) の数値において、「m E + n」は「m × 10<sup>+</sup>n」を意味する。

## 【0125】

## 【表4】

## 表4

	CaZrO <sub>3</sub> (モル)	キュリー温度 (°C)	DDSC 半値幅(°)
試料1*	0	121	3.9
試料5	0	124.9	14.7
試料10	0.5	127	20.6
試料14	1	125.9	19.6
試料18	1.5	128.4	23.5
試料23	2	131.5	25.5
試料28	3	135.5	20.6
試料33	4	134.1	21.6
試料39	5	142.9	26.5

「\*」印の試料は、本発明の比較例を示す。

## 【0126】

## 【表5】

【0128】表2に示される結果から、第4副成分および第5副成分を所定量含有する本実施例のサンプルでは、何れも、比誘電率 (ε r) が1000以上であり、

かつ、還元雰囲気での焼成においても還元されることはなく、また内部電極として使用したニッケルを酸化することがなく、耐還元性の誘電体組成物が得られ、容量温度特性がEIA規格のX8R特性を満足することが確認された。また、 $\text{CaZrO}_3$  の含有量が増加するに伴い、高温領域の容量温度変化率が減少することも確認された。

【0129】図4に示される結果からも、 $\text{CaZrO}_3$  を含有する本実施例のサンプルでは、何れもX8R特性を満足することが分かる。

【0130】図5に示される結果から、 $\text{CaZrO}_3$  の含有量が増加するに従い、キュリー温度が高温側にシフトすることが分かる。すなわち、図4および図5から、 $\text{CaZrO}_3$  の含有量が増加するに従い、キュリー温度が高温側にシフトし、その結果、容量温度特性が平坦化するものと考えられる。なお、本実施例のサンプルは、X8R特性のほか、前記したEIAJ規格のB特性およびEIA規格のX7R特性も満足していた。

【0131】表2に示される結果から、本実施例のサンプルでは、誘電損失( $\tan \delta$ )が10%以内であり、絶縁抵抗( $I_R$ )が $1 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上であり、およびCR積が $500 \text{M}\Omega \mu\text{F}$ 以上であり、コンデンサの特性も優れていることが確認された。

【0132】図3に示される結果から、 $\text{CaZrO}_3$  の含有量が増加するに従い、CR積も増加することが分かるが、5モルを超えると(試料42)、CR積が低下することが分かる。

【0133】表3に示される結果から、本実施例のサンプルでは、十分なIR寿命が得られることが確認できた。なお、この条件下では、寿命時間が1時間以上であれば、IR寿命が十分であるといえる。

【0134】表3に示される結果から、本実施例のサンプルでは、直流破壊電圧が $70 \text{V}/\mu\text{m}$ 以上であり、直流絶縁破壊強度が十分であることが確認された。

【0135】図6および図7に示される結果から、本実施例のサンプルでは、X線回折における上記半値幅および上記両ピークの強度関係が、本発明で限定する条件を満足することがわかる。なお、コンデンササンプルを用いて同様の評価を行った結果、同様の評価が得られた。この場合、コンデンササンプルにおける電極部が露出していない部分で測定・評価した。

【0136】図8に示される結果から、本実施例のサンプルでは、比較例のサンプルと比較して、より高い電圧をかけても静電容量が減少せず、優れたDCバイアス特性を有することが確認された。

【0137】表4に示される結果から、本実施例のサン

プルは、温度- DSCグラフにおける吸熱ピークの半値幅が $4.1^\circ$ 以上であることがわかる。

【0138】なお、 $\text{CaZrO}_3$  の添加量が増えるにつれて、ピーク半値幅は広くなり、キュリー温度の高温側へのシフト、温度特性の改善が認められることも確認できた。

【0139】表5に示される結果から、本実施例のサンプルは、( $I_{310} / I_{270}$ )が0.1以上であり、ピーク位置 $535 \text{cm}^{-1}$ におけるラマンピークの半幅値が $95 \text{cm}^{-1}$ 以下であることがわかる。なお、コンデンササンプルを用いて同様の評価を行った結果、同様の評価が得られた。この場合、コンデンササンプルにおける電極部が露出していない部分で測定・評価した。

#### 【0140】実施例2

第5副成分( $\text{CaZrO}_3$ )のモル数を固定(1.5モル)し、第4副成分( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )のYb換算のモル数を表6に示すように振った以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製し、実施例1と同様な測定を行った。結果を表7~8に示す。

#### 【0141】

#### 【表6】

表6

試料番号	副成分		
	第4 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ (モル)	第5 Yb換算 (モル)	第5 $\text{CaZrO}_3$ (モル)
15-1*	0	0	1.5
15-2	0.25	0.5	1.5
15-3	0.5	1	1.5
15	1	2	1.5
16	1.5	3	1.5
17	1.75	3.5	1.5
18	2.13	4.3	1.5
19	2.5	5	1.5
19-1	3.5	7	1.5
19-2*	4	8	1.5

「\*」印の試料は、本発明の比較例を示す。

#### 【0142】

#### 【表7】

表7

試料番号	決定温度(°C)	比誘電率 $\epsilon_r$	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	電極抵抗 $IR$ (Ω cm)	CR値 $(MΩ \mu F)$	誘電容量の温度変化率( $\Delta C$ %)			XRD特性
						-55°C	+125°C	+150°C	
15-1*	1320	2176	1.2	5.1E+12	984	-3.8	-5.5	-21.6	×
15-2	1320	1983	1.1	4.8E+12	853	-3.1	-6.2	-17.1	×
15-3	1320	1884	1	5.1E+12	850	-3	-4.4	-14.8	○
15	1320	1761	0.9	4.6E+12	724	-3	-3.4	-6.2	○
16	1320	1842	1	4.8E+12	790	-3.8	-2	-10.8	○
17	1320	1737	0.9	5.4E+12	825	-2.4	-1.5	-6.8	○
18	1320	1570	1.1	5.3E+12	738	-3.2	-0.6	-6.8	○
19	1320	1819	0.9	4.3E+12	578	-3.2	-1.9	-7.8	○
19-1	1320	1361	0.8	2.5E+12	301	-3.4	0.4	-6	○
19-2*	1320	1285	0.61	1.08E+12	121	-3.3	1.1	-0.2	○

## 【0143】

表8

表8

試料番号	IR寿命(時間)	直流破壊電圧(V)	X線回折			真相
			44~48°	98~103°	半価幅	
15-1*	133.5	1210	×	×	×	-
15-2	128.4	1201	○	○	○	-
15-3	191.4	1130	○	○	○	-
15	128.6	1088	○	○	○	-
16	51	1654	○	○	○	-
17	43.2	1468	○	○	○	-
18	31.9	1583	○	○	○	-
19	10.2	1329	○	○	○	○
19-1	3.1	1004	○	○	○	○
19-2*	0.3	921	×	×	×	○

【0144】表7~8に示されるように、本発明の範囲内(試料15-2~19-1)では本発明の効果が実現することが確認できた。

## 【0145】実施例3

第5副成分の $CaZrO_3$ において、 $Zr$ に対する $Ca$ の比を0.5~1.5の間で0.1刻みに数値を振ったものを作製して用いた以外は、実施例1の試料番号17と同様にしてサンプルを作製した。これらのサンプルについて、実施例1と同様な測定を行ったが、第7副成

表9

試料番号	主成分	副成分								
		第1 $BaTiO_3$ (モル)	第2 $MgCO_3$ (モル)	第3 $(Ba_{0.8}Ca_{0.2})SiO_3$ (モル)	第4 $V_2O_5$ (モル)	第5 $Y_{2}O_3$ (モル)	第6 $CaZrO_3$ (モル)	第7 $MnCO_3$ (モル)		
17	100	1	3	0.1	1.75	3.5	1.5	2	4	0.374
17-1	100	1	3	0.1	1.75	3.5	1.5	2.5	5	0.374
17-2	100	1	3	0.1	1.75	3.5	1.5	0	0	0.374
17-3	100	1	3	0.1	1.75	3.5	1.5	2	4	0

\*=JISの目録上、本発明の比較例を示す。

## 【0150】

分中の $Ca$ と $Zr$ との比率にかかわらず、本発明の効果が実現することが確認できた。

## 【0146】実施例4

第6副成分としての $Y_2O_3$ を2.5モル(Y換算で5モル)添加した以外は、表9に示すように実施例1の試料番号17と同様にしてサンプルを作製し(試料番号17-1)、実施例1と同様な測定を行った。結果を表10~11に示すが、実施例1とほぼ同様の結果が得られた。なお、 $Y_2O_3$ の添加量を増やしても他の特性への悪影響も認められないことも確認できた。

## 【0147】実施例5

第6副成分としての $Y_2O_3$ を添加しなかった以外は、表9に示すように実施例1の試料番号17と同様にしてサンプルを作製し(試料番号17-2)、実施例1と同様な測定を行った。結果を表10~11に示すが、実施例1とほぼ同様の結果が得られた。

## 【0148】実施例6

第7副成分としての $MnCO_3$ を添加しなかった以外は、表9に示すように実施例1の試料番号17と同様にしてサンプルを作製し(試料番号17-3)、実施例1と同様な測定を行った。結果を表10~11に示すが、実施例1とほぼ同様の結果が得られた。

## 【0149】

表9

【表9】

表10

試料番号	焼成温度(°C)	比誘電率 $\epsilon_r$	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁抵抗 $IR$ (9cm)	CR積(MΩμF)	誘電容量の温度変化率( $\Delta C$ )(%)			XBR特性
						-55°C	+125°C	+150°C	
17	1320	1737	0.9	5.4E+12	825	-2.4	-1.9	-0.5	○
17-1	1340	1771	1	5.7E+12	838	-3	-5.1	-10.4	○
17-2	1280	2127	0.9	6.2E+12	1159	-3.1	-4.3	-13.2	○
17-3	1320	1801	1.0	6E+12	791	-2.8	-1.1	-7.7	○

## 【0151】

【表11】

表11

試料番号	IR寿命(時間)	直流破壊電圧(V)	X線回折			真相
			44~46°		98~103°	
			半値幅	強度比	半値幅	
17	43.2	1488	○	○	○	-
17-1	69.8	1488	○	○	○	-
17-2	12.1	1154	○	○	○	-
17-3	24	1488	○	○	○	-

## 【0152】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、比誘電率が高く、容量温度特性がEIA規格のX8R特性(-55~150°C,  $\Delta C = \pm 1.5\%$ 以内)を満足し、還元性雰囲気中での焼成が可能であり、直流電界下での容量の経時変化が小さく、また絶縁抵抗の寿命が長く、さらにDCバイアス特性(誘電率の直流電圧印加依存性)およびTCバイアス特性(直流電圧印加時の容量温度特性)を安定させることができると可能な誘電体磁器組成物を提供することができる。

【0153】この誘電体磁器組成物で構成された誘電体層を有する積層セラミックコンデンサなどの電子部品は、自動車の電子装置のように厳しい環境下で使用される各種機器内において安定した動作が可能であるため、適用される機器の信頼性を著しく向上させる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図である。

【図2】 図2は本発明の誘電体磁器組成物において、第4副成分と第5副成分との好ましい含有量の関係を示す図である。

【図3】 図3はCaZrO<sub>3</sub>の含有量とCR積との

関係を示すグラフである。

【図4】 図4はコンデンサの容量温度特性を表すグラフである。

【図5】 図5はCaZrO<sub>3</sub>の含有量とキュリー温度との関係を示すグラフである。

【図6】 図6はCaZrO<sub>3</sub>を含有する誘電体磁器組成物の $2\theta = 44\sim46^\circ$ の範囲におけるX線回折チャートである。

【図7】 図7はCaZrO<sub>3</sub>を含有しない試料1とCaZrO<sub>3</sub>を含有する試料17との $2\theta = 98\sim103^\circ$ の範囲におけるX線回折チャートである。

【図8】 図8は本発明の誘電体磁器組成物のDCバイアス特性を示すグラフである。

【図9】 図9はCaZrO<sub>3</sub>の含有量を変化させた誘電体磁器組成物の温度-DDSC曲線を示すグラフである。

【図10】 図10は円板状サンプル(試料1)のラマンスペクトルの温度変化を示すグラフである。

【図11】 図11は円板状サンプル(試料5)のラマンスペクトルの温度変化を示すグラフである。

【図12】 図12は円板状サンプル(試料24)のラマンスペクトルの温度変化を示すグラフである。

【図13】 図13は円板状サンプル(試料28)のラマンスペクトルの温度変化を示すグラフである。

【図14】 図14はピーク位置 $5.35\text{ cm}^{-1}$ 付近のラマン線の半値幅の温度依存性を示すグラフである。

## 【符号の説明】

1… 積層セラミックコンデンサ

10… コンデンサ素子本体

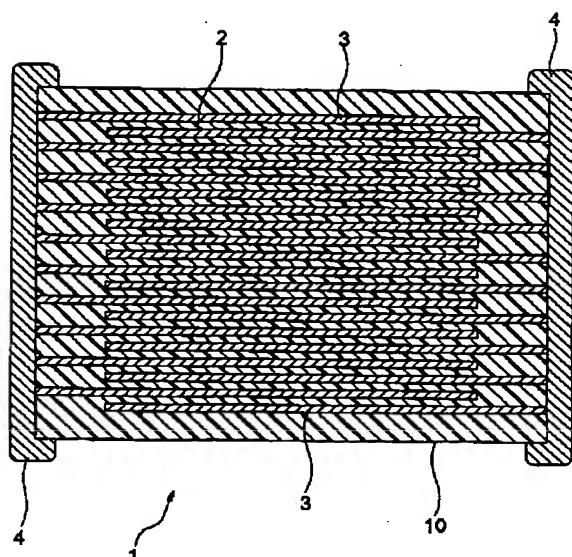
2… 誘電体層

3… 内部電極層

4… 外部電極

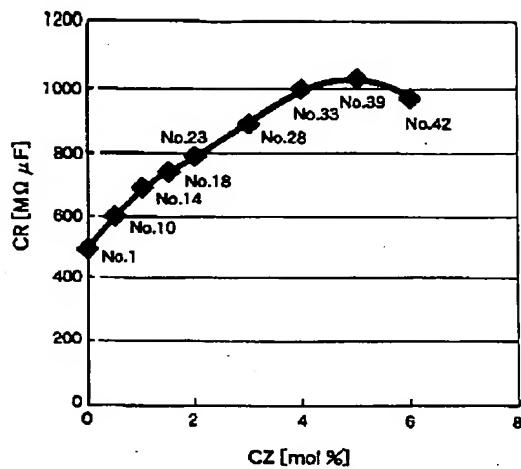
【図1】

図1



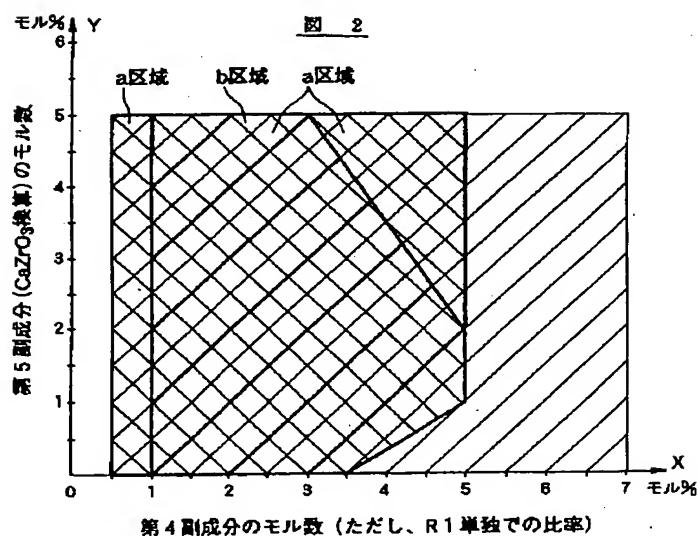
【図3】

図3

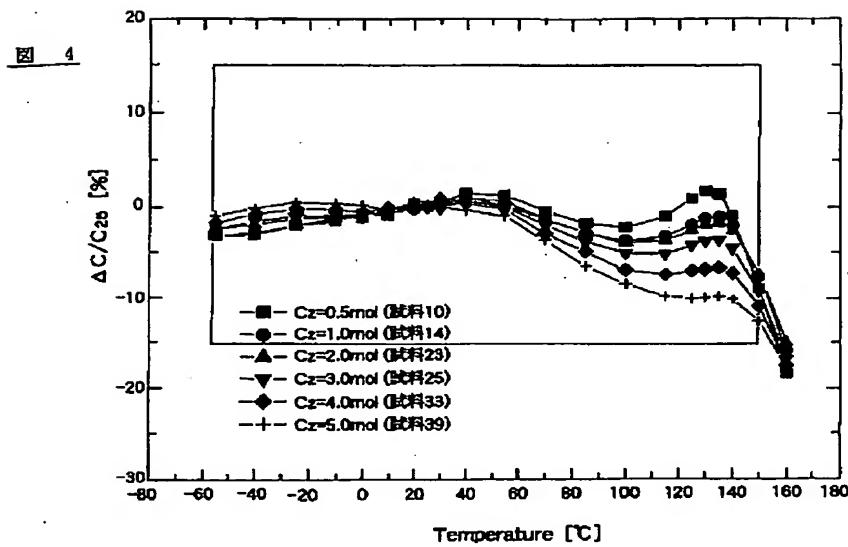


【図2】

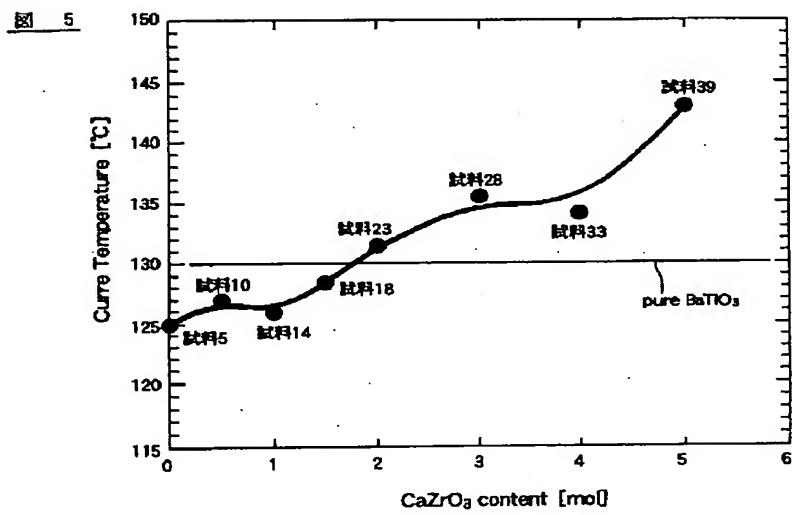
図2



【図4】

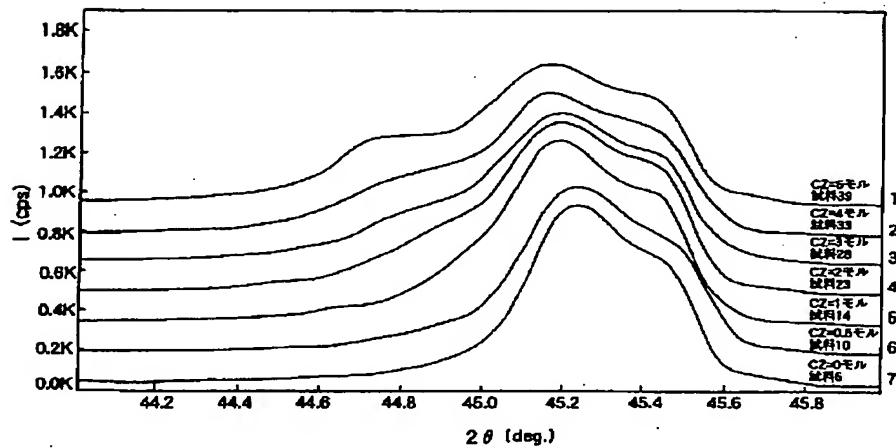


【図5】



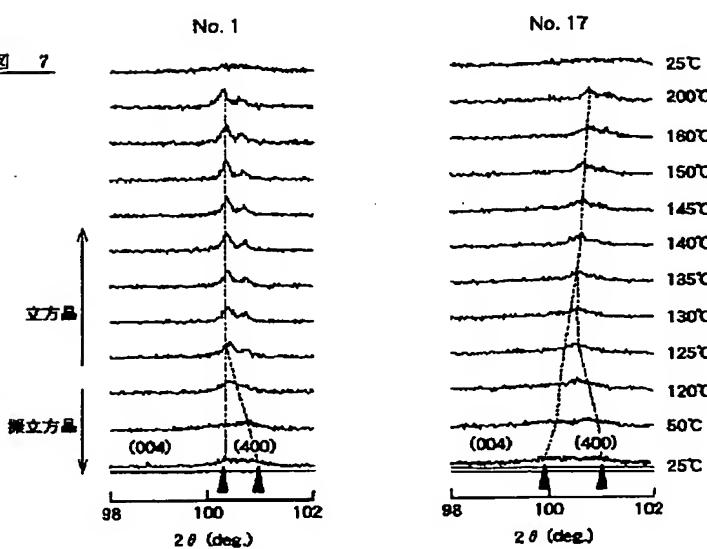
【図6】

図 6

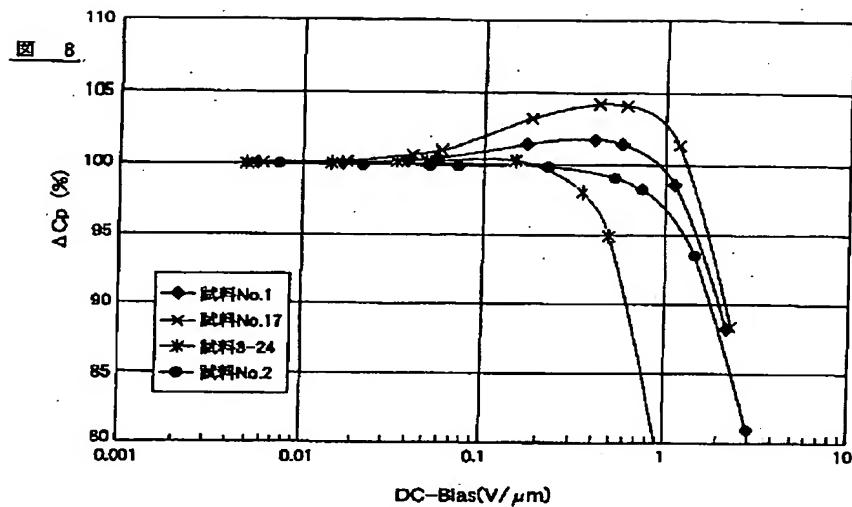


【図7】

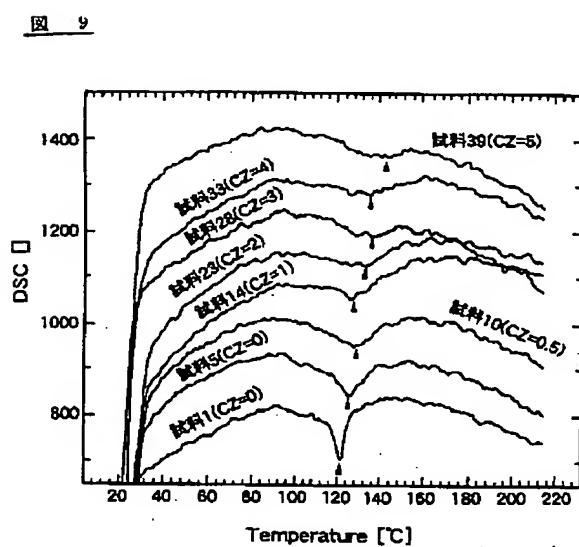
図 7



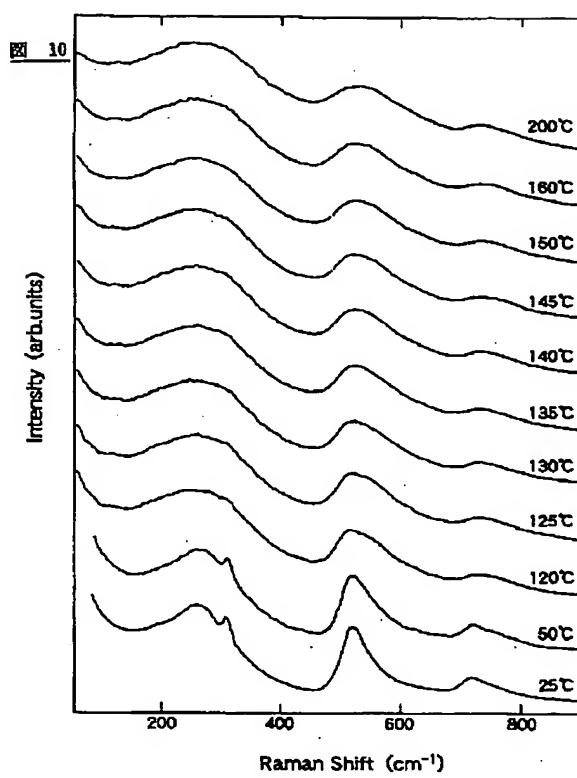
【図8】



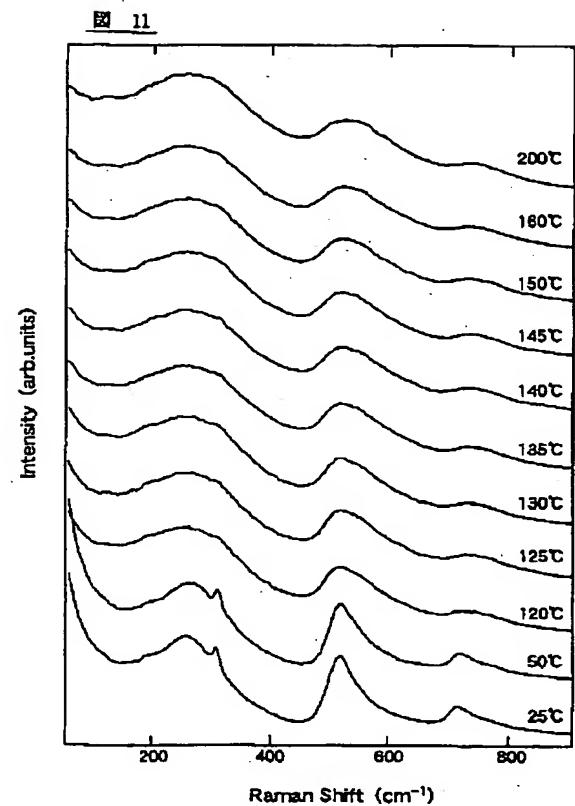
【図9】



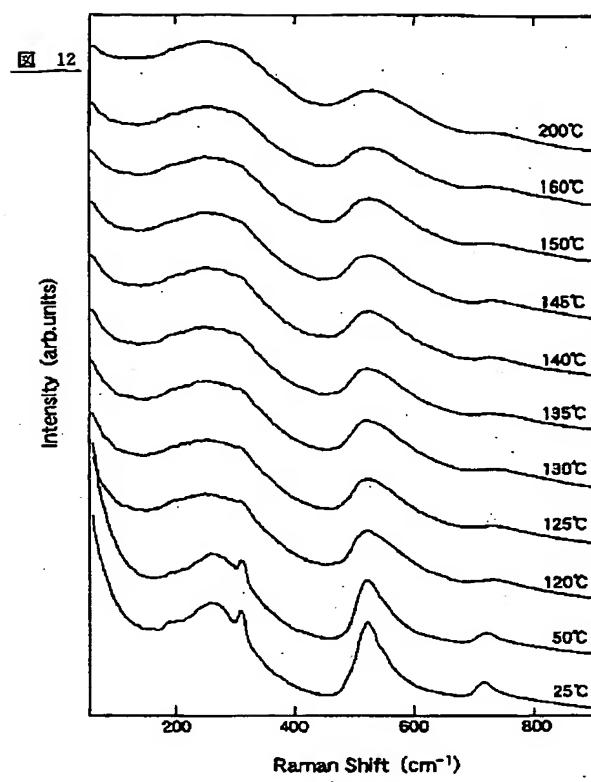
【図10】



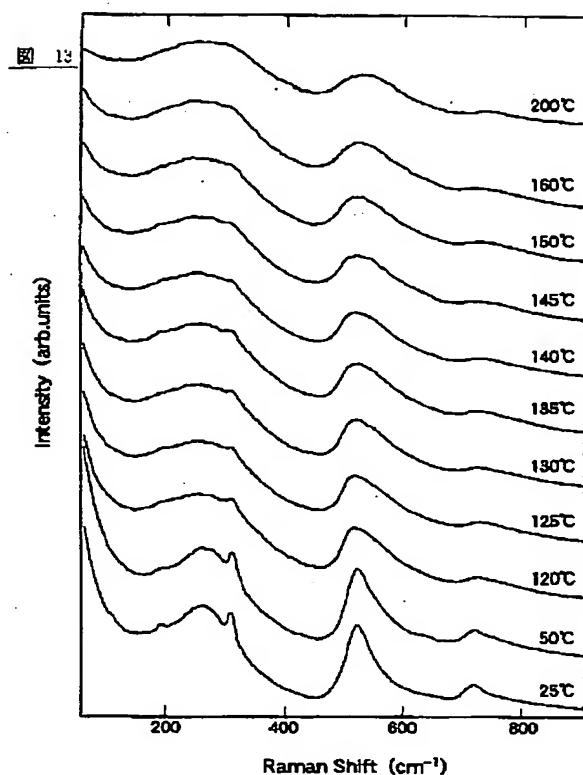
【図11】



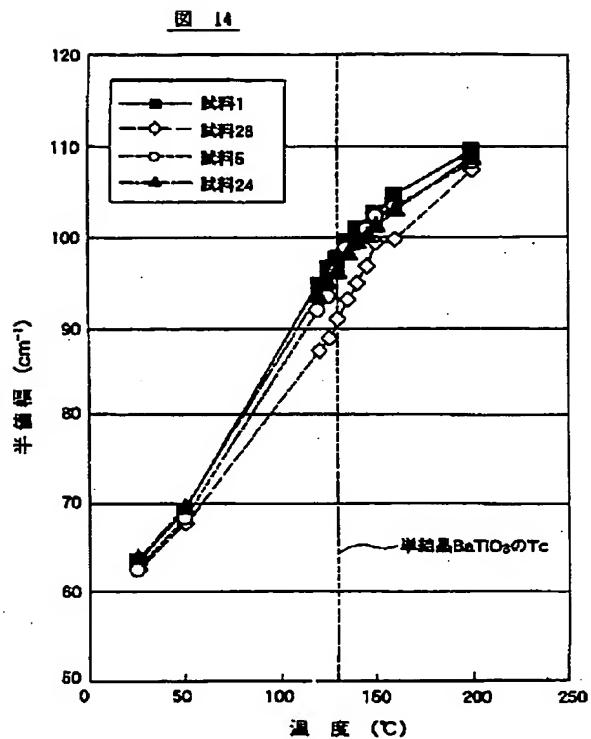
【図12】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平11-278926 (J P, A)  
特開 平5-109319 (J P, A)  
特開 平5-36308 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.C1.7, D B名)  
C04B 35/42 - 35/50  
CA (S TN)  
REGISTRY (S TN)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ~~FADED TEXT OR DRAWING~~**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ~~LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**